



Comportement des radiochronomètres Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd au cours du métamorphisme. Cas des éclogites de l'arc de Bergen (Suède)

Julie Schneider

► To cite this version:

Julie Schneider. Comportement des radiochronomètres Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd au cours du métamorphisme. Cas des éclogites de l'arc de Bergen (Suède). Géochimie. Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT : . tel-00440768

HAL Id: tel-00440768

<https://theses.hal.science/tel-00440768>

Submitted on 11 Dec 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Physique et Chimie de la Terre
Formation Doctorale : Sciences de la Terre et de l'Eau
Ecole Doctorale : Structure et évolution de la lithosphère

Présentée et soutenue publiquement

Par

JULIE SCHNEIDER

le 17 décembre 2004

COMPORTEMENT DES RADIOCHRONOMETRES
Rb/Sr, Ar/Ar ET Sm/Nd
AU COURS DU METAMORPHISME :
CAS DES ECLOGITES DE L'ARC DE BERGEN (NORVEGE)

JURY

M. Jean-Louis Bodinier
Mme Delphine Bosch
M. Patrick Monié
M. François Bussy
M. Jean-Jacques Peucat
Mme Françoise Boudier
M. Stéphane Guillot
M. Urs Shärer

Directeur de Thèse
co-Directeur de Thèse
co-Directeur de Thèse
Rapporteur
Rapporteur
Président du jury
Invité
Invité

Remerciements

Merci à tous ceux qui ont participé à un moment ou à un autre à l'élaboration et au bon aboutissement de ce travail.

Je remercie tout particulièrement Delphine Bosch pour tout le soutien et les précieux conseils qu'elle m'a apportés durant ce travail de thèse, ainsi que pour sa grande disponibilité. Un grand merci également à Patrick Monié pour son encadrement, et en particulier pour son professionnalisme sur le spectromètre argon. Merci également à Jean-louis Bodinier pour avoir accepté d'assurer la direction de cette thèse.

Je remercie très sincèrement François Bussy et Jean-Jacques Peucat pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, et remercie également tous les membres du Jury qui ont pris le temps de lire ce mémoire de thèse.

Un grand merci à Loïc Labrousse pour m'avoir guidé au coeur des écolites de Norvège, et permis de découvrir cet objet géologique remarquable qu'est l'Arc de Bergen.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la participation d'un grand nombre de personnes lors de l'acquisition des données analytiques qui constituent le noyau dur de ma thèse. Je tiens notamment à remercier : Pierre Brunet de l'Université Paul Sabatier (Toulouse) pour les mesures des rapports isotopiques du strontium ; Pierre Agrinier pour m'avoir accueillie durant deux semaines au laboratoire de géochimie des isotopes stables de l'IPG (Paris) et initiée aux mesures des rapports isotopiques de l'oxygène ; Philippe Dieudonné du service commun diffraction X (Université Montpellier II) pour les mesures et le traitement des données de diffraction ; Olivier Bruguier et Simone Pourtalès pour la supervision des mesures à l'ICP-MS et au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II) ; Claude Merlet pour son encadrement sur la sonde électronique du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II) ; Doriane Delmas et Christophe Nevado à qui je dois l'élaboration des lames minces et épaisses ; Philippe Monjoie de l'Université de Lausanne pour les analyses des éléments majeurs.

Merci à Alain Baronnet pour les discussions stimulantes que nous avons pu avoir au cours de mes deux visites au CRMCN à Marseille. Merci à Antonio Garcia-Casco pour son aide précieuse lors de l'élaboration de mon premier article sur les écolites du massif de l'Escambray de Cuba. Merci également à Alexander Kühn et Hankon Austrheim que j'ai eu la chance de rencontrer au cours du congrès de l'EGU 2003. Les idées que nous avons échangées à cette occasion m'ont permis de faire un « bond » dans l'avancement de ma thèse.

Merci également à Maurice Brunnel, Jacques Malavieille et Jingsui Yang pour m'avoir donné la chance d'explorer les hauts plateaux Tibétains.

Un grand merci à tous mes collègues thésards Marianne, Stéphanie, Bruno, Benoît, Marie, Claudio pour avoir fait en sorte que je puisse travailler dans un climat chaleureux.

Durant ces quatre années de thèse, j'ai eu énormément de plaisir à enseigner la géologie, et je suis très reconnaissante à tous les étudiants de premier cycle de l'Université Montpellier II des années 2000 à 2004 pour m'avoir permis de cultiver mon goût de l'enseignement.

Merci à ma mère Martine et mon père Robert qui m'ont toujours soutenu à tous les niveaux dans mes choix ainsi qu'à mes grand-mères Lucienne et Jacqueline, et mes soeurs Marion, Camille et Fanny pour leurs encouragements constants durant ces longues années d'études universitaires. Merci à Olivier de contribuer à l'équilibre de ma vie, et à mes amis Sam, Marianne, Stéphanie, Anne, Joelle, Antoine et tant d'autres pour leur soutien et leur joie de vivre.

Je dédie cette thèse à la mémoire de mon grand-père Victor Seynaeve (1911-1995), naturaliste dans l'âme, ancien cartographe, et passionné de géologie, qui avait le don de communiquer avec les oiseaux...

Table des matières

Introduction	17
Chapitre 1 : Problématique : Utilisation et compréhension des radiochronomètres	
I Introduction	23
II La géochronologie Rb/Sr, Sm/Nd et Lu/Hf	23
II.1 Introduction	23
II.1.a Principes de l'isochrone	23
II.1.b Application du diagramme isochrone pour un système roche	24
II.2 La fermeture d'un système	26
II.2.a Introduction	26
II.2.b La diffusion dans un solide	26
II.2.c Le concept de température de fermeture de Dodson (1973)	29
Formulation	29
Application dans le cas d'un refroidissement lent	31
II.2.d Le calcul des températures de fermeture	31
Principe	31
Mesures expérimentales des paramètres de diffusion	32
Expériences de diffusion des terres rares (REEs)	35
La diffusion du Sr	38
II.2.e Les limites de la formulation de Dodson	41
Cas des espèces diffusant lentement	41
Réservoir infini contre réservoir fini	43
Applications	48
II.3 Les déséquilibres isotopiques	49
II.3.a Définition	49
II.3.b Le cas du polymétamorphisme	50
Rôle de la déformation	52
Rôle des fluides	53
Conclusion	55
II.3.c Autres cas de déséquilibres isotopiques	55
Héritages de compositions isotopiques précoces	55
Incorporation d'inclusions réfractaires	58
III. La géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	63
III.1 Présentation	63
III.1.a Schéma de désintégration du ^{40}K	63
III.1.b Principes de la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	64
III.1.c Les intérêts de cette méthode	66
III.2 Le comportement de l'argon dans les micas blancs	67
III.2.a La diffusion de l'argon dans les muscovites	67
III.2.b Effet de la composition sur la rétention de l'argon	69
III.2.c Les pertes d'argon, rajeunissement des âges	70
III.2.d Synthèse	72

<i>III.3 L'excès d'argon</i>	72
III.3.a Qu'est ce qu'un excès d'argon ?	72
III.3.b Les différents types d'excès d'argon	74
III.3.c Interprétation géochimique des excès d'argon	74
<i>La solubilité de l'argon dans les fluides</i>	75
<i>La solubilité de l'argon dans les minéraux</i>	76
<i>Le rôle des fluides</i>	77
<i>Comportement en système fermé</i>	77

IV Synthèse et stratégie d'étude **78**

Chapitre 2 : Contexte géologique : Les Calédonides de Norvège et l'Arc de Bergen.

I Les Calédonides de Norvège **85**

I.1 Présentation générale des Calédonides scandinaves 85

I.2 La formation des Calédonides de Norvège 85

I.2.a L'événement Finnmarkien (520-500 Ma)	87
I.2.b L'événement de Trondheim (490-475 Ma)	87
I.2.c L'événement Taconien (470-450 Ma)	87
I.2.d L'événement Scandien (420-400 Ma)	89
I.2.e L'événement tardif post-Scandien (400-390Ma)	89
I.2.f Synthèse	91

I.3 Les différentes unités tectonostratigraphiques des calédonides de Norvège 91

I.3.a Le socle autochtone	91
I.3.b Les gneiss de l'Ouest (WGR) : Parautochtone cristallin	91
<i>L'âge de la haute pression dans les WGR</i>	94
I.3.c Allochtone inférieur	94
I.3.d Allochtone médian	95
I.3.e Allochtone supérieur	95
I.3.f Allochtone sommital	96
I.3.g Les bassins dévonien	96

II L'Arc de Bergen **97**

II.1 Les différentes unités tectonostratigraphiques de l'Arc de Bergen 97

II.2 La Nappe de Lindås 99

II.2.a Les différentes lithologies observées	99
II.2.b Les éclogites	100
<i>Type I – éclogites « statiques »</i>	100
<i>Type II – Zones mineures de cisaillement éclogitique</i>	100
<i>Type III – Brèches éclogitiques</i>	102
<i>Type IV – zones majeures de cisaillement éclogitique</i>	102
<i>Type V – Pseudotachylites éclogitiques</i>	102

II.3 Assemblages minéralogiques et réactions métamorphiques 103

II.3.a Les granulites	103
II.3.b Les éclogites	104

<i>Premier stade d'éclogitisation ; altération partielle des granulites</i>	104
<i>Deuxième stade d'éclogitisation : formation des zones de cisaillement</i>	105
<i>Troisième stade d'éclogitisation : au cœur des zones de cisaillement</i>	106
II.3.c Des «éclogites» particulières : les marbres	106
II.3.d Les amphibolites	107
<i>II.4 Conditions P-T des différents événements métamorphiques dans la nappe de Lindås</i>	107
II.4.a Formation du protolithe	107
II.4.b Métamorphisme granulitique	108
II.4.c Métamorphisme éclogitique	108
II.4.d Métamorphisme amphibolithique	109
<i>II.5 Genèse des éclogites</i>	110
II.5.a Synthèse et interprétation des observations	110
II.5.b Modèle de formation des éclogites	111
<i>II.6 Les fluides</i>	112
II.6.a Contraintes sur la composition des fluides	112
II.6.b Modèle d'évolution du fluide éclogitisant	113
II.6.c Mobilité des éléments	115
<i>De l'échelle régionale à l'échelle du minéral</i>	115
<i>Ce qui implique la présence de marbres</i>	116
<i>II.7 Contraintes géochronologiques</i>	116
II.7.a L'âge des intrusions magmatiques	117
II.7.b L'âge de la granulitisation	117
II.7.c L'âge de l'éclogitisation	120
II.7.d L'âge de l'amphibolitisation	121
<i>II.8 Evolution géodynamique de la nappe de Lindås</i>	123

Chapitre 3 : Apport de l'étude pétrologique.

I Présentation des échantillons	128
II Etude pétrologique de l'échantillon NOK10a	131
<i>II.1 Présentation de l'échantillon NOK10a</i>	131
<i>II.2 Caractérisation des réactions minéralogiques associées au métamorphisme de haute pression</i>	133
II.2.a Identification des réactions d'éclogitisation dans les différents sites texturaux	133
<i>Les coronites</i>	133
<i>Bandes de cisaillement à épidote</i>	135
<i>Bandes de cisaillement à épidote et omphacite</i>	137
<i>Lentilles de quartz</i>	137
II.2.b Progression de l'amphibolitisation	138
<i>II.3 Composition des phases minérales</i>	138
II.3.a Les épidotes	138
II.3.b Les grenats	139

II.3.c Les micas	141
<i>Composition générale des micas blancs</i>	141
<i>Rappel sur la cristallographie des micas dioctaédriques et interprétation des variantes en potassium</i>	144
<i>Le baryum</i>	148
<i>Comparaison des phengites en fonction de leur site textural</i>	149
II.3.d Les autres phases minérales : clinopyroxène, amphibole, disthène et plagioclase	151
III Etude pétrologique de l'échantillon NOK10d	151
<i>III.1 Présentation de l'échantillon NOK10d</i>	151
<i>III.2 Description des assemblages minéralogiques en fonction des sites texturaux</i>	153
III.2.a Les yeux à omphacite et à grenat	153
III.2.b Bandes de cisaillement riches en phengite	153
III.2.c La zonation des grenats	155
III.2.d Traces de l'amphibolitisation	155
<i>III.3 Composition des phases minérales</i>	157
III.3.a Les épidotes	157
III.3.b Les grenats	157
III.3.c Les micas	160
III.3.d Les autres phases minérales : clinopyroxène, plagioclase et amphibole	161
IV Synthèse des observations	164
<i>Chapitre 4 : Apports de l'étude géochimique : Caractérisation des phases en éléments en trace</i>	
I Introduction	169
<i>I.1 Généralités</i>	169
<i>I.2 Comportement des éléments en trace dans la roche métamorphique</i>	169
<i>I.3 Approche analytique</i>	170
<i>I.4 Rappel de nomenclature</i>	172
II Caractérisation des roches totales NOK10a et NOK10d	173
<i>II.1 Les terres rares</i>	173
<i>II.2 Les LILEs</i>	175
III Caractérisation en éléments en trace des minéraux de l'échantillon NOK10a	177
<i>III.1 Les grenats</i>	177
III.1.a Les terres rares (REE)	177

III.1.b Les LILEs	182
<i>III.2 Les épidotes</i>	184
III.2.a Les terres rares	185
III.2.b Les LILEs	189
<i>III.3 Les disthènes</i>	191
III.3.a Les terres rares	191
III.3.b Les LILEs	193
<i>III.4 Les pyroxènes</i>	194
III.4.a Les terres rares	195
III.4.b Les LILEs	195
<i>III.5 Les phengites</i>	197
III.5.a Les terres rares	198
III.5.b Les LILEs	205
IV Caractérisation des éléments en trace des minéraux de l'échantillon NOK10d	206
<i>IV.1 Les grenats</i>	206
IV.1a Les terres rares	207
IV.1b Les LILEs	209
<i>IV.2 Les épidotes</i>	212
IV.2a Les terres rares	214
IV.2b Les LILEs	215
<i>IV.3 Les symplectites</i>	217
IV.3a Les terres rares	217
IV.3b Les LILEs	221
<i>IV.4 Les phengites</i>	223
IV.4a Les terres rares	223
IV.4b Les LILEs	225
V Bilan des observations	227
<i>V.1 Le flux des éléments durant l'éclogitisation et l'altération amphibolitique</i>	227
<i>V.2 Localisation du Rb, Sr, Sm et Nd dans les assemblages</i>	231
<i>V.3 Conclusions sur les expériences de lessivage</i>	233
 Chapitre 5 : Résultats des études géochronologiques Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd.	
I Introduction	239
II Géochronologie Rb/Sr	239

<i>II.1 Introduction</i>	239
<i>II.2 Description des résultats</i>	241
II.2.a NOK10a	241
<i>Validité des résultats</i>	241
<i>Calcul des âges isochrones</i>	243
<i>Discussion concernant la signification des différents groupes de phengites</i>	247
II.2.b NOK10d	248
<i>Validité des résultats</i>	248
<i>Calcul des âges</i>	251
<i>Comparaison avec les résultats obtenus pour l'échantillon NOK10a</i>	251
<i>II.3 Bilan des observations</i>	252
III Géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	253
<i>III.1 Introduction</i>	253
<i>III.2 Description des résultats</i>	253
III.2.a NOK10a	253
<i>Description des mesures</i>	253
<i>Ages obtenus</i>	255
<i>Discussion des résultats</i>	256
III.2.b NOK10d	256
<i>Description des mesures</i>	256
<i>Ages obtenus</i>	256
<i>Discussion des résultats</i>	258
<i>III.3 Discussion des résultats</i>	258
<i>III.4 Bilan des observations</i>	259
IV Géochronologie Sm/Nd	259
<i>IV.1 Introduction</i>	259
<i>IV.2 Description des résultats</i>	260
IV.2.a NOK10a	261
IV.2.b NOK10d	263
<i>IV.3 Bilan des observations</i>	264

Chapitre 6 : Analyses complémentaires : Isotopes de l'oxygène et diffraction x sur phengites

I Introduction	267
II Analyse à la sonde électronique des fractions de phengite de NOK10a	268

<i>II.1 Introduction</i>	268
<i>II.2 Résultats</i>	269
III Analyse par diffraction x des fractions de phengite de l'échantillon NOK10a	271
<i>III.1 Introduction</i>	271
<i>III.2 Résultats et interprétation</i>	274
IV Analyse des $\delta^{18}\text{O}$ de fractions de phengite des échantillons NOK10a et NOK10d	276
<i>IV.1 Introduction</i>	276
IV.1.a Principe de la méthode	276
IV.1.b Données antérieures sur l'Arc de Bergen	279
IV.1.c Application au problème étudié	279
<i>IV.2 Résultats et interprétations</i>	281
IV.2.a Mesures	281
IV.2.b Résultats	282
IV.2.c Discussion des résultats	283
V Synthèse des observations	287
 <i>Chapitre 7 : Synthèse et interprétation des données géochronologiques</i>	
I Synthèse des chapitres précédents	291
<i>I.1 Comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Sm/Nd et Ar/Ar</i>	291
I.1.a Evolution d'un système isotopique au cours d'un refroidissement	292
I.1.b Evolution d'un système isotopique au cours d'un réchauffement ou durant une histoire polymétamorphique	293
<i>I.2 Etude des éclogites de la nappe de Lindås (Arc de Bergen, Norvège)</i>	294
I.2.a Rappels des données de la littérature	294
I.2.b Rappels des principaux résultats obtenus lors de l'analyse de la composition chimique des échantillons étudiés	298
II Interprétation des données géochronologiques Rb/Sr	304
<i>II.1 Rappel des résultats</i>	304
<i>II.2 Hypothèse pouvant expliquer le déséquilibre isotopique en Rb/Sr dans les échantillons étudiés</i>	306
II.2.a Hypothèse 1 : fermeture diachrone des différentes phases d'un système	306
II.2.b Hypothèse 2 : perturbation tardive d'un système à l'équilibre	307
II.2.c Hypothèse 3 : mélange entre minéraux de plusieurs générations	309

II.2.d Hypothèse 4 : héritage des compositions isotopiques des minéraux précurseurs	310
<i>II.3 Modèle de rééquilibrage isotopique partiel</i>	311
II.1.a t_0 : éclogitisation -dt	312
II.1.b t_1 : éclogitisation	313
II.1.c De t_2 : éclogitisation +dt, à t_3 : actuel	317
<i>II.4 Les facteurs critiques influençant les rééquilibrages isotopiques Rb/Sr</i>	318
II.4.a t_2 : éclogitisation +dt, les limites des processus de diffusion	318
II.4.b Les limites du processus d'homogénéisation au moment de la recristallisation	321
<i>II.5 Conclusion</i>	325
III Interprétation des données géochronologiques Ar/Ar	327
<i>III.1 Rappel des résultats</i>	327
<i>III.2 Discussion des excès d'argon</i>	328
III.2.a Caractérisation des excès d'argon	328
III.2.b Origine des excès d'argon	329
III.2.c Signification des variations de concentration d'argon en excès	330
III.2.d Evacuation des excès d'argon par diffusion volumique	331
<i>III.3 Conclusion</i>	332
III.3.a Le problème des excès d'argon dans les roches de haute pression	332
III.3.b Comparaison des âges Rb/Sr et Ar/Ar des phengites	333
IV Discussion des données géochronologiques Sm/Nd	334
<i>IV.1 Avant-propos</i>	334
<i>IV.2 Le problème des inclusions et les expériences de lessivage</i>	334
<i>IV.3 La résistance du système Sm/Nd dans les grenats au cours du métamorphisme éclogitique</i>	335
 <i>Conclusions et perspectives</i>	 337
<i>Références</i>	345
<i>Annexe 1 : Techniques analytiques</i>	385
<i>Annexe 2 : Liste des abréviations utilisées pour les minéraux</i>	423
<i>Annexe 3 : Tableaux de données du chapitre 3</i>	425
<i>Annexe 4 : Tableaux de données du chapitre 4</i>	447
<i>Annexe 5 : Tableaux de données du chapitre 5</i>	465

<i>Annexe 6 : Tableaux de données du chapitre 6</i>	<i>473</i>
<i>Annexe 7 : Articles scientifiques publiés</i>	<i>481</i>

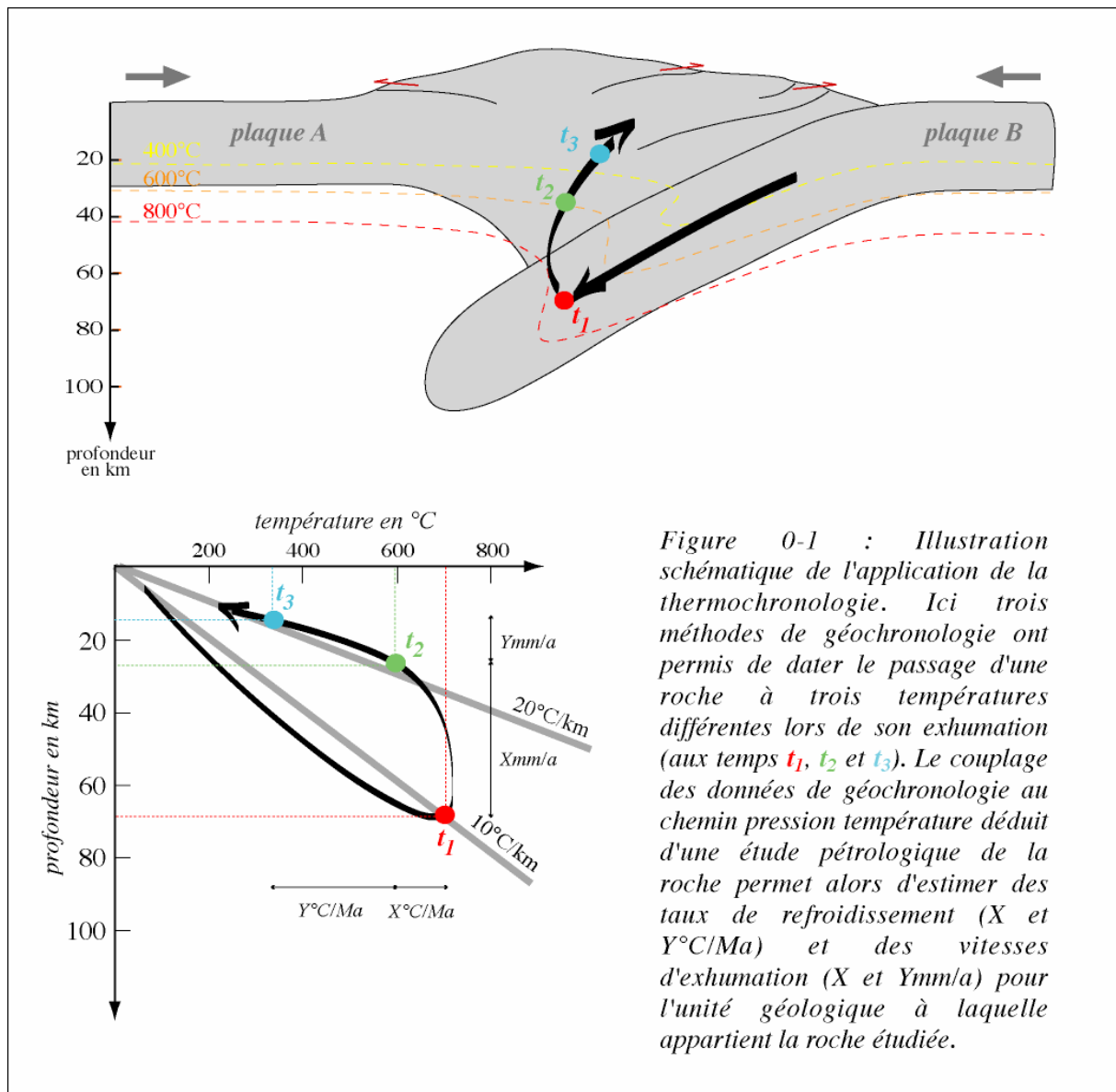
Introduction

Les méthodes de géochronologie absolue ont bénéficié d'un développement important depuis l'établissement, au siècle dernier, des lois de désintégration radioactive décrivant les relations entre isotopes pères et isotopes fils au cours du temps. Ces développements ont été rendus possible grâce à l'amélioration constante des techniques analytiques qui permettent d'effectuer des mesures de plus en plus justes, précises et reproductibles. Ainsi nous disposons actuellement d'un large éventail d'« outils » géochronologiques basés sur l'utilisation de différents systèmes isotopiques permettant de dater, avec toujours plus de précision, des événements vieux de plusieurs milliards d'années à des événements plus récents de quelques milliers d'années.

Un des champs d'application de la géochronologie moderne particulièrement intéressant en géologie concerne la reconstitution des histoires tectonométamorphiques des roches, reconstitutions qui sont essentielles à la compréhension des dynamiques orogéniques. L'élaboration de chemins P-T-t enregistrés par des roches métamorphiques caractéristiques d'un contexte géodynamique précis est possible en associant une étude pétrologique fine couplant les méthodes de géothermobarométrie à une étude géochronologique détaillée. Dans ce cas, la géochronologie va permettre de placer des repères temporels sur les chemins P-T établis. En effet, chaque méthode géochronologique appliquée à un système géologique donné (pouvant être représenté soit par une série de roches, une roche unique avec les différents minéraux qui la composent ou encore une phase minérale donnée) date un instant précis de l'histoire thermique de l'évolution d'un échantillon géologique (thermochronologie ; Figure 0-1). La géochronologie va alors permettre d'acquérir une vision dynamique des processus orogéniques en apportant des repères temporels pour des processus liés à la subduction, la collision ou l'extension post-orogénique. De plus, l'utilisation couplée de différents radiochronomètres datant différents instants dans l'évolution de l'histoire thermique des roches va permettre, lors de l'élaboration de chemins P-T-t, d'extraire des paramètres clefs dans les reconstructions géodynamiques comme les taux de refroidissement ou encore les vitesses d'exhumation caractérisant les chemins rétrogrades des roches (Figure 0-1).

Un des contextes géodynamiques ayant suscité le plus d'intérêt par rapport à cette approche est l'exhumation des roches de haute et ultra-haute pression. En effet, les processus à l'origine de l'exhumation de roches formées à des profondeurs pouvant atteindre plus de 100km, représente une énigme de premier choix pour la communauté scientifique. Les

implications de ces processus sont considérables ; elles concernent entre autre l'importance et la nature des échanges croûte-manteau au cours des temps géologiques. La géochronologie ici a permis d'apporter des éléments de réponse en estimant, par exemple, les vitesses d'exhumation de ces roches de haute pression (i.e. De Sigoyer et al., 2000 - écloïtes du Tso Morari en Himalaya ; Schärer & Labrousse, 2003 - écloïtes de la Western Gneiss Region en Norvège ; Amato et al. 1999 - écloïtes de Zermatt-Saas dans les Alpes ; Chavagnac & Jahn 1996 - écloïtes du Dabie Shan en Chine).



Cependant, comme toute discipline, la géochronologie n'est pas sans failles. Si relier un âge avec un instantané de l'histoire pression/température d'une roche est une grande source d'information, il n'en reste pas moins un véritable challenge dans certains cas. Ainsi, le débat sur l'interprétation des âges radiochronologiques reste à l'origine de nombreuses publications scientifiques. Age de cristallisation, âge de refroidissement, âge de déformation,

âge hérité ou encore âge fictif sont autant d'interprétations qui ont été données aux âges obtenus à partir des différents chronomètres utilisés en géochronologie comme nous le verrons dans le premier chapitre de cette thèse. En effet, le comportement des systèmes isotopiques est complexe et est dicté par un grand nombre de facteurs intrinsèques et extrinsèques au système étudié. C'est cette constatation qui a motivé la réalisation de cette thèse.

Sans avoir la prétention de répondre à toutes les questions posées par la géochronologie, ce travail se propose d'apporter des informations complémentaires sur le comportement de certains systèmes isotopiques afin d'en améliorer leur compréhension et leur utilisation. Un des buts recherchés étant d'utiliser la géochronologie pour contribuer à la compréhension de la formation et de l'évolution des roches de haute pression, ce travail est focalisé sur certains systèmes isotopiques particulièrement pertinents pour l'étude de ces roches. Ainsi, nous avons choisi d'étudier le comportement des systèmes Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd. En effet, les méthodes Rb/Sr et Ar/Ar appliquées aux phengites, minéraux fréquents dans les paragenèses éclogitiques, ainsi que la systématique Sm/Nd appliquée aux grenats, minéraux dominants dans les paragenèses éclogitiques, sont des méthodes fréquemment utilisées pour la datation des roches de haute pression.

L'étude du comportement de ces systèmes a été appliquée à des roches ayant enregistré une histoire métamorphique complexe afin d'observer la réponse des systèmes isotopiques à des processus tels que la recristallisation, la déformation ou encore la circulation de fluides. Les roches qui ont été choisies pour cette étude sont les éclogites de la nappe de Lindås affleurant au sein de l'arc de Bergen en Norvège. Ces roches, issues d'une histoire polymétamorphique complexe, ont fait l'objet de nombreux travaux visant à contraindre leur évolution. Ainsi nous disposons au départ de ce travail d'un grand nombre de données disponibles dans la littérature permettant de définir avec précision leur mode de formation (ces données sont regroupées dans le second chapitre de cette thèse). En complément de ces données, des analyses :

- pétrologiques (chapitre trois),
- des éléments en trace (chapitre quatre),
- isotopiques Rb/Sr, Sm/Nd et Ar/Ar (chapitre cinq),
- par diffraction des rayons X (chapitre six),

- de rapports isotopiques de l'oxygène (chapitre six),

ont été effectuées au cours de cette thèse sur les différentes phases minérales des échantillons étudiés pour contraindre par le plus de paramètres possible le comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd durant l'histoire tectonométamorphique des roches étudiées. La synthèse des différentes observations et résultats acquis au cours de cette thèse et l'interprétation qui en découle pour les données géochronologiques des roches étudiées sont regroupés dans le septième chapitre de ce manuscrit, précédant la conclusion de cette étude.

Chapitre 1 :

Problématique

Utilisation et compréhension des radiochronomètres

I	Introduction	23
II	La géochronologie Rb/Sr, Sm/Nd et Lu/Hf.	23
II.1	<i>Introduction.....</i>	23
II.1.a	Principes de l'isochrone.....	23
II.1.b	Application du diagramme isochrone pour un système roche.....	24
II.2	<i>La fermeture d'un système</i>	26
II.2.a	Introduction	26
II.2.b	La diffusion dans un solide.....	26
II.2.c	Le concept de température de fermeture de Dodson (1973).....	29
	<i>Formulation</i>	29
	<i>Application dans le cas d'un refroidissement lent</i>	31
II.2.d	Le calcul des températures de fermeture	31
	<i>Principe.....</i>	31
	<i>Mesures expérimentales des paramètres de diffusion.....</i>	32
	<i>Expériences de diffusion des terres rares (REEs).....</i>	35
	<i>La diffusion du Sr.....</i>	38
II.2.e	Les limites de la formulation de Dodson	41
	<i>Cas des espèces diffusant lentement.....</i>	41
	<i>Réservoir infini contre réservoir fini.....</i>	43
	<i>Applications</i>	48
II.3	<i>Les déséquilibres isotopiques</i>	49
II.3.a	Définition.....	49
II.3.b	Le cas du polymétamorphisme	50
	<i>Rôle de la déformation.....</i>	52
	<i>Rôle des fluides</i>	53
	<i>Conclusion</i>	55
II.3.c	Autres cas de déséquilibre isotopiques.....	55
	<i>Héritages de compositions isotopiques précoces.....</i>	55
	<i>Incorporation d'inclusions réfractaires.....</i>	58
III	La géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	63
III.1	<i>Présentation</i>	63
III.1.a	Schéma de désintégration du ^{40}K	63
III.1.b	Principes de la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	64
III.1.c	Les intérêts de cette méthode.....	66
III.2	<i>Le comportement de l'argon dans les micas blancs</i>	67
III.2.a	La diffusion de l'argon dans les muscovites.....	67
III.2.b	Effet de la composition sur la rétention de l'argon.....	69
III.2.c	Les pertes d'argon, rajeunissement des âges	70
III.2.d	Synthèse.....	72
III.3	<i>L'excès d'argon</i>	72
III.3.a	Qu'est ce qu'un excès d'argon ?.....	72
III.3.b	Les différents types d'excès d'argon	74
III.3.c	Interprétation géochimique des excès d'argon	74
	<i>La solubilité de l'argon dans les fluides</i>	75
	<i>La solubilité de l'argon dans les minéraux.....</i>	76
	<i>Le rôle des fluides</i>	77
	<i>Comportement en système fermé.....</i>	77
IV	Synthèse et stratégie d'étude	78

I Introduction

Ce chapitre regroupe différentes observations concernant le comportement des systèmes isotopiques, et les conséquences qui en découlent pour l'interprétation des données géochronologiques. La première partie se focalise sur les méthodes géochronologiques pour lesquelles le mode de calcul des âges est basé sur l'obtention d'isochrone, avec une attention particulière aux systèmes Rb/Sr et Sm/Nd qui sont les deux systèmes utilisés dans ce travail de thèse. La géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ est discutée dans la seconde partie. L'argon étant un gaz rare, les principes de la datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ne sont pas exactement basés sur les mêmes hypothèses que celles émises pour les méthodes isochrones. Cependant un certain nombre de processus discutés dans la première partie sont applicables à l'argon, les spécificités de cette méthode seront énoncées dans la seconde partie.

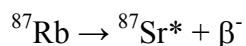
II La géochronologie Rb/Sr, Sm/Nd et Lu/Hf.

II.1 Introduction

II.1.a Principes de l'isochrone

Afin de discuter de l'interprétation des âges obtenus par la méthode isochrone, il faut rappeler comment se fait la construction de ces isochrones. Le rappel se fera avec le couple Rb/Sr mais les mêmes raisonnements sont applicables aux systèmes Sm/Nd et Lu/Hf par exemple.

L'élément Rb est constitué de deux isotopes, le ^{85}Rb , et ^{87}Rb . L'isotope ^{87}Rb est radioactif et se désintègre en $^{87}\text{Sr}^*$ radiogénique par émission d'un rayonnement β^- avec une constante de désintégration λ $^{87}\text{Rb} = 1.42 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1}$ ($T^{87}\text{Rb} = 48.8 \cdot 10^9 \text{ans}$).



Après la fermeture d'un système au temps t_0 (cette notion sera précisée plus loin) la quantité d'isotope fils radiogénique produit ($^{87}\text{Sr}^*$) est proportionnelle au temps qui s'est écoulé et à la quantité d'isotope père présent à t_0 suivant la relation:

$$(1) \quad (^{87}\text{Sr}^*)_t = (^{87}\text{Sr})_{t_0} + (^{87}\text{Rb})_t(e^{\lambda t} - 1)$$

Cette équation correspond à l'équation d'une droite dans un diagramme $^{87}\text{Sr} = f(^{87}\text{Rb})$, où la pente de la droite permet de calculer t , le temps écoulé depuis la fermeture du système et l'ordonnée à l'origine correspond à la quantité initiale de ^{87}Sr à t_0 . Pour des raisons

analytiques, cette équation est normalisée à un isotope naturel stable du Sr, le ^{86}Sr (dans ce cas $(^{86}\text{Sr})_t = (^{86}\text{Sr})_{t_0}$). En effet, il est plus aisé de mesurer des rapports isotopiques au spectromètre de masse que de mesurer des concentrations absolues d'un isotope. L'équation (1) s'écrit alors :

$$(2) \quad (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{t_0} + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_t(e^{\lambda t} - 1)$$

Le diagramme $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}) = f(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ est nommé diagramme isochrone (Figure I-1).

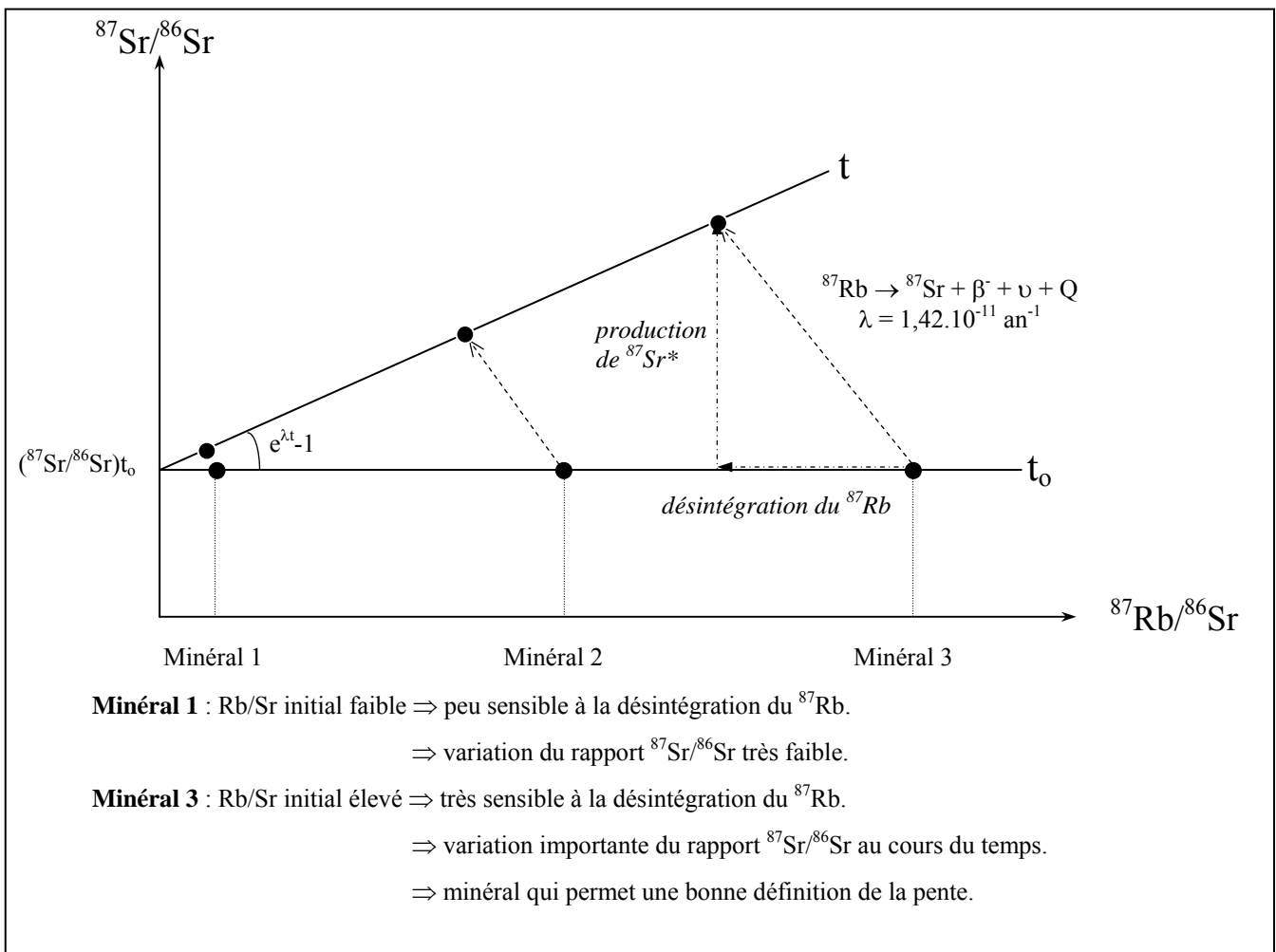


Figure I-1 : Principe du diagramme isochrone illustré pour le radiochronomètre Rb/Sr

II.1.b Application du diagramme isochrone pour un système roche

La précision de l'âge calculé par régression linéaire à partir de l'alignement des points analytiques dans un diagramme isochrone dépendra de la qualité de cet alignement. Lors des calculs, il existe des tests statistiques permettant de contrôler cet alignement. Par exemple, le coefficient de probabilité indique la probabilité de faire passer une droite unique entre les

différents points analytiques, et le MSWD (« Mean Square of Weighted Deviates ») décrit la dispersion des données de façon pondérée en considérant la marge d'erreur de chaque point analytique. En pratique, la précision sur un âge déduit de la pente d'une droite dans un diagramme isochrone sera d'autant meilleure si cette droite est définie par des points suffisamment éloignés, c'est à dire avec des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ bien distincts. Dans une roche, les différents points peuvent être obtenus en analysant différentes phases minérales présentes dans cette roche (Figure I-1). A t_0 , toutes les phases d'un système sont à l'équilibre isotopique, c'est à dire qu'elles auront toutes le même rapport initial $(^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr})_{t_0}$. Par contre, les différents minéraux, au moment de leur cristallisation, vont incorporer plus ou moins de Sr et Rb en fonction de leur coefficient de partage pour l'élément considéré, et auront, par conséquent, des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ distincts (Figure I-1). Pour dater une roche avec une bonne précision, il est donc primordial d'utiliser des phases minérales caractérisées par des rapports Rb/Sr élevés et d'autres par des rapports Rb/Sr faibles. Dans les roches, ce sont généralement les micas (Tableau I-1) qui présentent les rapports Rb/Sr les plus élevés (i.e. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ entre 130 et 160 pour des biotites issues d'une granodiorite métamorphisée ; Santos Zalduegui et al., 1995), ceci est corrélé au fait que le Rb^+ a un rayon ionique (1.81 Å dans un site de coordination 12 ; tous les rayons ioniques donnés sont d'après Whittacker & Munkus, 1970) très proche de celui du K^+ (1.68 Å dans un site de coordination 12) et se substitue par conséquent au K interfoliaire des micas de façon très stable. Le Sr^{2+} a, quant à lui, des propriétés physico-chimiques et un rayon ionique (1.21 Å dans un site de coordination 6) proche du Ca^{2+} (1.08 Å dans un site de coordination 6) et remplace donc facilement le Ca dans les minéraux calciques, comme les plagioclases (e.g. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = 0.21$ pour des plagioclases issus d'une granodiorite métamorphisée ; Santos Zalduegui et al., 1995). De la même façon, ce sont les grenats qui fractionnent beaucoup le Sm par rapport au Nd ainsi que le Lu par rapport au Hf (Tableau I-1), et qui vont donc contribuer à la bonne définition d'une isochrone dans des diagrammes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = f(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})$ (e.g. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 2.1$ pour des grenats issus d'une granulite alors que la roche totale possède un rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0.1; Mezger et al., 1992) et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = f(^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})$ (i.e. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 1.2$ pour des grenats issus d'une granulite mafique alors que la roche totale possède un rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ de 0.003 ; Scherer et al., 2000).

En pratique, deux points sont suffisants pour définir une droite (« bichrone ») et par conséquent dater une roche, même si nous verrons par la suite que cette approche a ses limites. Mais à quoi correspond l'âge déduit d'une isochrone, qu'est-ce que la fermeture d'un

système ? La suite de cette partie regroupe un certain nombre d'observations et de raisonnements formulés autour de l'interprétation des âges isochrones.

Système	Isotope père	Isotope fils radiogénique	Constante de désintégration	Période de désintégration	Isotope stable utilisé pour la normalisation	Minéraux permettant une bonne définition de la pente
Rb/Sr	^{87}Rb	^{87}Sr	$1.42 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1}$	$48.8 \cdot 10^9 \text{ans}$	^{86}Sr	micas
Sm/Nd	^{147}Sm	^{143}Nd	$6.54 \cdot 10^{-12} \text{an}^{-1}$	$1.06 \cdot 10^{11} \text{ans}$	^{144}Nd	grenats
Lu/Hf	^{176}Lu	^{176}Hf	$1.94 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1*}$	$35.7 \pm 1.4 \cdot 10^9 \text{ans}$	^{177}Hf	grenats

*donnée de Tatsumoto et al. (1981) calculée d'après la pente d'une isochrone d'une météorite d'âge connue. Des méthodes de comptage direct suggèrent une constante plus basse de $1.86\text{-}1.87 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1}$ (Scherer et al., 2000).

Tableau I-1 : Paramètres définissant les systèmes géochronologiques Rb/Sr, Sm/Nd et Lu/Hf.

II.2 La fermeture d'un système

II.2.a Introduction

Dans un système roche, le ^{87}Rb présent se désintègre en permanence en $^{87}\text{Sr}^*$ radiogénique suivant un taux qui est donné par sa constante de désintégration. Cette transformation va donc modifier de façon significative la composition isotopique du système considéré. Dans une roche, comme cela a été dit précédemment, les différentes phases minérales vont plus ou moins enregistrer cette variation. Des minéraux riches en Rb par exemple auront leur rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui évoluera plus rapidement que des minéraux pauvre en Rb ou caractérisés par des rapports Rb/Sr très bas (dans ce cas la quantité de $^{87}\text{Sr}^*$ produit par la désintégration du ^{87}Rb n'aura pratiquement pas d'effet sur le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Tant que le système est ouvert, les différentes phases vont échanger leurs isotopes de façon à maintenir l'équilibre isotopique entre toutes les phases comme cela est prévu par la seconde loi de la thermodynamique. De cette façon, au moment de la fermeture du système, toutes les phases qui auront cristallisé lors d'un même événement posséderont un même rapport initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

II.2.b La diffusion dans un solide

Un transport chimique implique généralement deux processus, un processus d'advection et un processus de diffusion. Dans le cas des roches uniquement constituées de phases solides, les transports advectifs ne rentrent pas en compte pour le rééquilibrage isotopique. La diffusion implique un flux d'éléments dirigé selon un gradient de concentration. Ce processus est décrit

par la première loi de Fick qui dit que le flux J d'une espèce chimique à travers un plan est proportionnel au gradient de concentration ($\partial C/\partial x$) normal à ce plan (dans le cas d'un système à une dimension), et peut être formulé de la façon suivante :

$$(3) \quad J = -D\partial C/\partial x$$

Le signe moins précise que le flux se fait dans la direction de la plus faible concentration. D est le coefficient de diffusion exprimé en cm^2s^{-1} , et J est exprimé en $\text{moles cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dans le cas d'un système à trois dimensions, la première loi de Fick peut s'écrire :

$$(4) \quad J = -D\nabla C \text{ avec } \nabla = \partial C/\partial x + \partial C/\partial y + \partial C/\partial z$$

Un changement de concentration en un point donné à un instant donné est décrit par la deuxième loi de Fick :

$$(5) \quad \partial C/\partial t = D\partial^2 C/\partial x^2$$

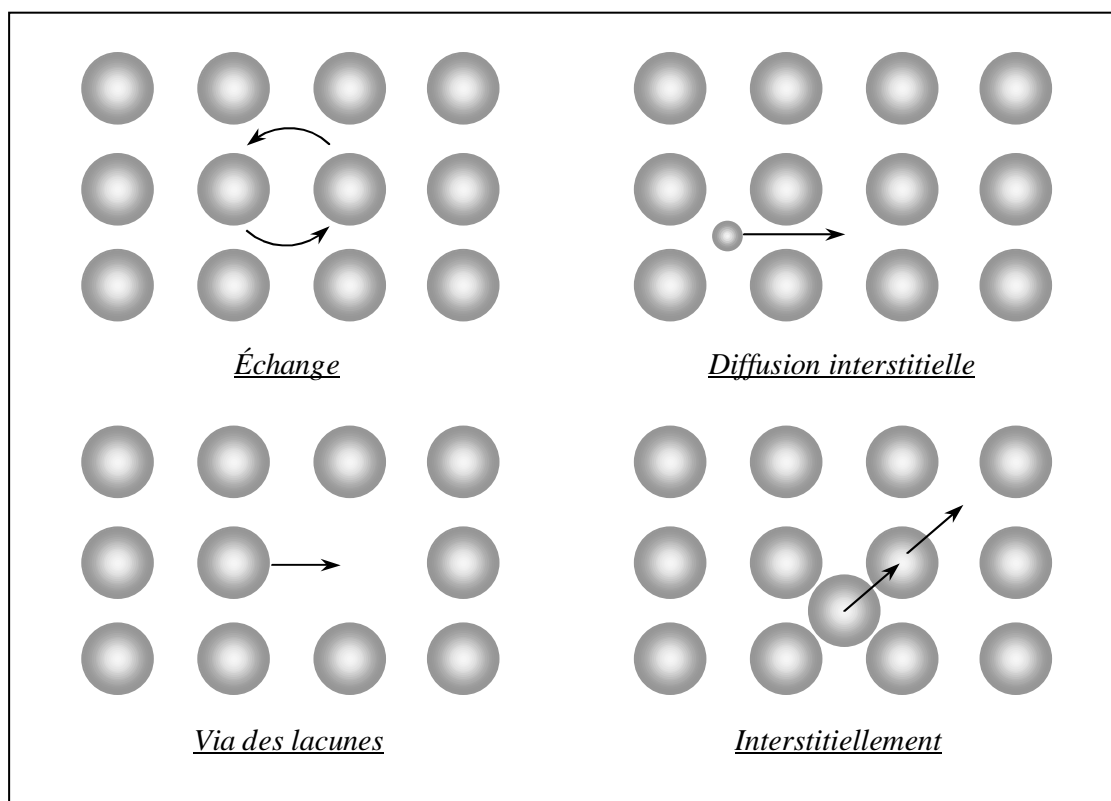


Figure I-2 : les différents modes de diffusion dans un minéral

Il existe deux contraintes importantes dans le cas de la diffusion :

- 1- Il n'y a pas de transport net de matière à travers les limites considérées. Dans ce cas, le mouvement d'une espèce à travers le plan doit être équilibré par le transport d'une ou plusieurs autres espèces dans la direction opposée.

- 2- La neutralité doit être respectée. La diffusion d'une espèce ionique dans une direction doit être équilibrée par la diffusion d'une quantité égale de charge dans l'autre direction.

Ces contraintes impliquent, dans le cas de déséquilibres isotopiques, que les minéraux ne peuvent pas perdre un isotope radiogénique sans qu'il n'y ait un échange avec un autre cation de même charge pour respecter l'équilibre. Par exemple dans le cas du couple Rb/Sr, les isotopes ^{87}Sr et ^{86}Sr vont diffuser dans des directions opposées.

Dans un minéral, il existe quatre modes de diffusion possibles (Figure I-2):

- 1- Echange: deux atomes dans des sites adjacents vont s'inter-changer.
- 2- Diffusion interstitielle : un atome va se déplacer d'un site interstitiel à un autre.
- 3- Interstitiellement : un atome est déplacé d'un site cristallin vers un site interstitiel.
- 4- Lacune du réseau cristallin : un atome se déplace d'un site cristallin vers une lacune de cristallisation, laissant le site vacant en aval.

Les mécanismes 1 et 3 impliquent le déplacement de deux atomes, et par conséquent auront une forte énergie d'activation. De plus les sites interstitiels étant relativement étroits, le mécanisme 2 ne pourra s'appliquer qu'aux petits atomes comme l'H ou He. Par conséquent le mécanisme 4 apparaît comme le mécanisme principal permettant la diffusion dans un solide. Généralement les lacunes dans les réseaux cristallins sont de deux types : permanents ou temporaires. Les lacunes permanentes proviennent soit de défauts dans la matrice ou sont liées à la présence d'impuretés, par exemple lors de la substitution d'un cation univalent par un cation divalent. Dans ce cas, un site constitué d'un cation univalent sera laissé vacant pour respecter l'équilibre de charge. Les lacunes temporaires sont fonction de l'agitation thermique qui augmente légèrement le volume du solide. Ce deuxième cas est donc dépendant de la température. Le coefficient de diffusion sera donc fonction de la probabilité de créer des sites vacants dans la matrice, et par conséquent, fonction d'une énergie nécessaire à la création de sites vacants et de l'énergie nécessaire au déplacement d'un atome dans ces sites. Ces deux types d'énergie sont regroupés sous un seul terme E qui est nommé *énergie d'activation*. La valeur du coefficient de diffusion D en fonction de la température s'exprime suivant la relation donnée par Arrhenius :

$$(6) \quad D = D_0 \exp(-E/RT)$$

Où D_0 est le facteur fréquentiel (D pour une température infiniment haute) exprimé en cm^2s^{-1} , R est la constante des gaz parfaits ($1.987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température absolue en Kelvin, et E est l'énergie d'activation du processus de diffusion exprimée en kcal mol^{-1} (KJ).

D_o va dépendre de la fréquence de vibration et de la distance du saut inter-atomique. Les valeurs de E sont relativement similaires pour la plupart des éléments (typiquement entre 50 et 200KJ), mais D_o varie énormément. D_o et E et par conséquent D sont spécifiques d'un minéral donné pour une même espèce chimique.

La dépendance du coefficient de diffusion à la pression est décrit par la relation :

$$(7) \quad D = D_o \exp((-E + (P-1)\Delta V)/RT)$$

Où ΔV est le volume d'activation.

II.2.c Le concept de température de fermeture de Dodson (1973)

Formulation

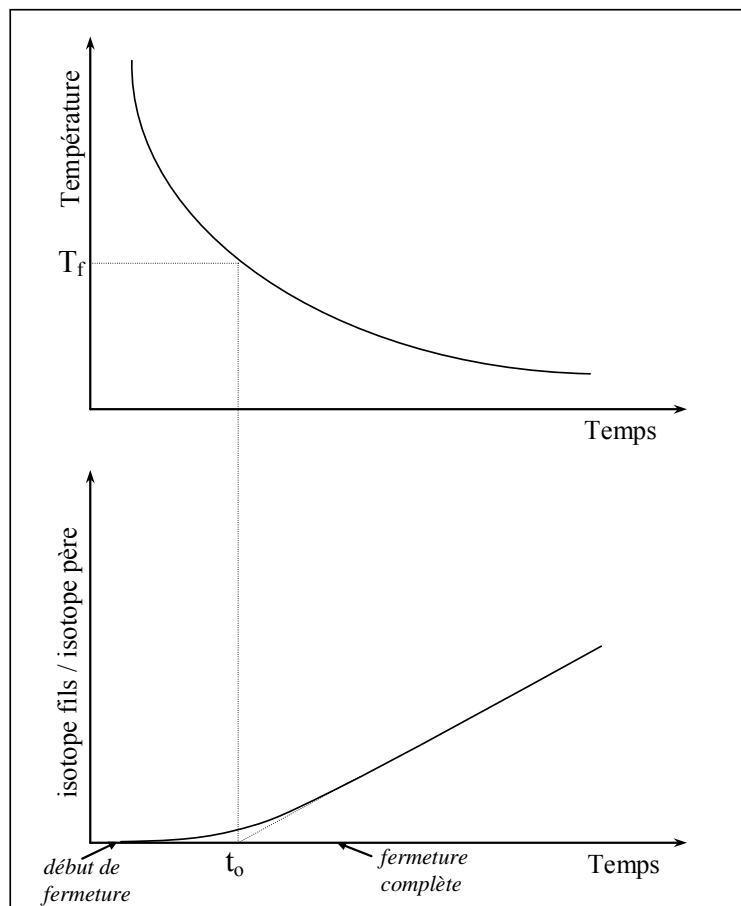


Figure I-3 : Représentation schématique du concept de température de fermeture. T_f est la température de fermeture et t_o l'âge déduit d'un diagramme isochrone. Durant un refroidissement lent depuis de hautes températures, le rapport isotope fils/isotope père (F/P) passe d'un système ouvert ($F/P = 0$), à une zone d'accumulation partielle jusqu'à un système fermé quand la température est trop basse pour permettre la diffusion. Dans cette partie de la courbe, le rapport F/P croît de façon constante avec le temps. D'après Dodson (1973).

De la relation d'Arrhenius, il ressort que la diffusion est fortement fonction de la température. Plus la température décroît (ce qui peut correspondre, par exemple, au refroidissement d'un pluton granitique après sa mise en place), plus la diffusion diminue et tend exponentiellement vers le zéro. A haute température, la diffusion volumique va permettre un rééquilibrage isotopique efficace, à basse température, la diffusion volumique va devenir si lente que l'isotope fils va s'accumuler dans le minéral hôte et enregistrer le déséquilibre isotopique. (Figure I-3). La figure I-3 montre en quoi un âge déduit d'un diagramme isochrone est relié à un intervalle de temps. L'âge apparent t_o est l'extrapolation de la partie de la courbe d'accumulation totale sur l'axe des temps, et correspond donc à une température.

Dodson (1973) formula le concept de température de fermeture, où la température de fermeture (T_f) est définie comme la température du système au temps donné par son âge apparent. La solution mathématique de cette température de fermeture (T_f) donnée par Dodson (1973) repose sur les trois conditions aux limites suivantes :

- 1- Le minéral étudié est entouré d'une matrice qui se comporte comme un réservoir infini et homogène pour l'espèce diffusante. Ceci signifie que les échanges isotopiques s'opérant entre le minéral et ce réservoir infini ne vont pas changer la composition isotopique de ce dernier.
- 2- Le minéral a atteint une concentration homogène de l'espèce diffusante à une température initiale T_o au début du refroidissement ou durant le refroidissement.
- 3- La concentration en surface du minéral est supposée varier linéairement avec le temps entre T_o et T_f .

Dans ces conditions, la température de fermeture peut être déduite par itération de l'équation suivante:

$$(8) \quad T_f = \left\{ \frac{E}{R} \right\} / \left\{ \ln \left(\frac{A R T_f^2 D_o}{a^2} \right) / \left(\frac{dT}{dt} \right) \right\}$$

Où A est un facteur géométrique représentatif du type d'anisotropie observé pour la diffusion (A vaut 55 pour une sphère (diffusion isotrope), 27 pour un cylindre et 8.7 pour un plan) ; a est le rayon effectif de diffusion en cm; dT/dt est le taux de refroidissement en $^{\circ}\text{Ks}^{-1}$.

De cette équation, il apparaît que pour un minéral de composition chimique donnée, donc de D_o donné, il n'existe pas une température de fermeture unique, celle-ci varie en fonction de la taille des grains et du contexte de refroidissement. Plus le taux de refroidissement est faible, plus la T_f sera basse. Pour un refroidissement extrêmement rapide, la température de fermeture d'un système sera pratiquement équivalente à la température de cristallisation. Il est important de noter également que a ne correspond pas forcément à la taille physique des

grains, mais peut être plus petit en raison de lamelles d'exsolution par exemple, ou de défauts dans la structure cristalline.

Application dans le cas d'un refroidissement lent

Suivant la formulation de Dodson (1973), un âge isochrone obtenu par analyse isotopique de différentes phases minérales constitutives d'une roche correspond au moment où la roche étudiée atteint une température inférieure à la température de fermeture du minéral qui possède la T_f la plus basse pour le système radiochronologique utilisé dans la roche étudiée. L'énorme intérêt, largement exploité de cette formulation, est la capacité de relier un âge radiochronologique à une température dans un diagramme P-T déduit de l'étude pétrologique de la roche étudiée et de mener ainsi des études de thermochronologie. En utilisant différents systèmes radiochronologiques caractérisés par différentes températures de fermeture, il est théoriquement possible de calculer des taux de refroidissement (par itération) et des vitesses d'exhumation des roches ceci quand l'histoire P-T de la roche est bien contrainte par ailleurs. Ces paramètres sont indispensables aux reconstitutions géodynamiques et à l'élaboration de modèles mécaniques d'exhumation des roches. L'utilisation de différents systèmes géochronologiques associés à différentes températures de fermeture pour calculer des vitesses d'exhumation, est cependant limitée par le type de refroidissement enregistré par les roches. Lors d'un refroidissement rapide, on obtiendra une faible dispersion entre les âges obtenus par différents systèmes thermochronologiques. Dans ce cas, les différences entre les âges datant le refroidissement de la roche à différentes températures seront souvent inférieures aux précisions analytiques, et il ne sera pas possible de calculer des vitesses d'exhumation à partir de ces données. C'est le cas notamment de roches formées dans des conditions de haute à ultra-haute pression et exhumées rapidement selon un gradient thermique de basse température (e.g. Philippot et al., 2001 ; Schneider et al., 2004).

II.2.d Le calcul des températures de fermeture

Principe

Les températures de fermeture d'un système donné peuvent être estimées soit expérimentalement (e.g. Harrison, 1981 ; Sneeringer et al. 1984 ; Watson et al., 1985 ; Giletti ; 1991 ; Cherniak, 1995, 1998, 2000 ; Ganguly et al., 1998 ; Hammouda & Cherniak,

2000 ; Van Orman et al., 2002), soit empiriquement à partir de contraintes de géologie régionale (e.g. Purdy & Jäger, 1976 ; Wagner et al., 1977 ; Mezger et al., 1992 ; Jagoutz, 1988 ; Hensen & Zhou, 1995 ; Jenkin et al., 2001). Dans le deuxième cas, les températures de fermeture peuvent être appréhendées en corrélant la distribution spatiale des âges obtenus avec un système géochronologique donné avec les zones d'isométamorphisme (métamorphisme régional ou de contact ; e.g. Purdy & Jäger, 1976 ; Wagner et al., 1977) ; ou encore en observant la variation des âges obtenus en fonction de la profondeur des échantillons collectés dans des forages (e.g. Turner & Forbes, 1976). Une large gamme de température de fermeture a été obtenue de cette façon. Par exemple pour le système Rb/Sr dans les biotites, une valeur de $300^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ a été proposée (Armstrong et al., 1966 ; Jäger et al., 1967). Cette valeur, qui est souvent considérée comme la température de fermeture de la biotite pour le système Rb/Sr, a cependant été fixée en comparant la distribution régionale des âges dans les Alpes Centrales à celle des isogrades et des températures attribuées à ces isogrades. Une des isogrades, celle correspondant à la disparition du stilpnomélane était considérée, au moment de ces études, comme marquant le franchissement de l'isotherme 300°C . Mais cette température de disparition du Stilpnomélane a par la suite été réévaluée à $460\text{-}470^{\circ}\text{C}$ (Nitsch, 1970 ; Korikovskij et al., 1975). Cependant, la température de 300°C continue à être utilisée comme valeur de référence pour le chronomètre Rb/Sr sur biotites (cf. discussion de Villa, 1998). L'estimation des températures de fermeture par cette méthode empirique est donc sujette à caution, mais permet cependant d'apporter des limites aux données de diffusion qui peuvent être obtenues expérimentalement.

Mesures expérimentales des paramètres de diffusion

Conformément à l'équation de la température de fermeture de Dodson, une valeur théorique de température de fermeture d'un système isotopique donné peut être calculée pour un taux de refroidissement et une taille de grain donnés, si on connaît le facteur fréquentiel D_0 et l'énergie d'activation E de l'élément radiogénique dans le système en question. Ces paramètres peuvent être déduits d'expériences de diffusion (Figure I-4).

Le principe de ces expériences est de placer un minéral soit dans une solution contenant un élément donné (expériences de type hydrothermal) soit de déposer dans des conditions anhydres une couche d'élément en surface d'un minéral. L'élément diffusant étudié est généralement dopé isotopiquement pour pouvoir suivre son cheminement dans le minéral. Ces

expériences sont menées pour des conditions de pression et de température données. Dans le cas où certaines conditions aux limites sont respectées, les profils de diffusion extraits de ces expériences vont pouvoir se corréliser avec une fonction erreur (erf) de la forme :

$$(9) \quad (C(x,t)-C_o)/(C_i-C_o)=\text{erf}(x/(2\sqrt{Dt}))$$

Avec C , la concentration à la profondeur x à un temps t ; C_o la concentration à l'interface ; C_i la concentration initiale dans le minéral ; D le coefficient de diffusion.

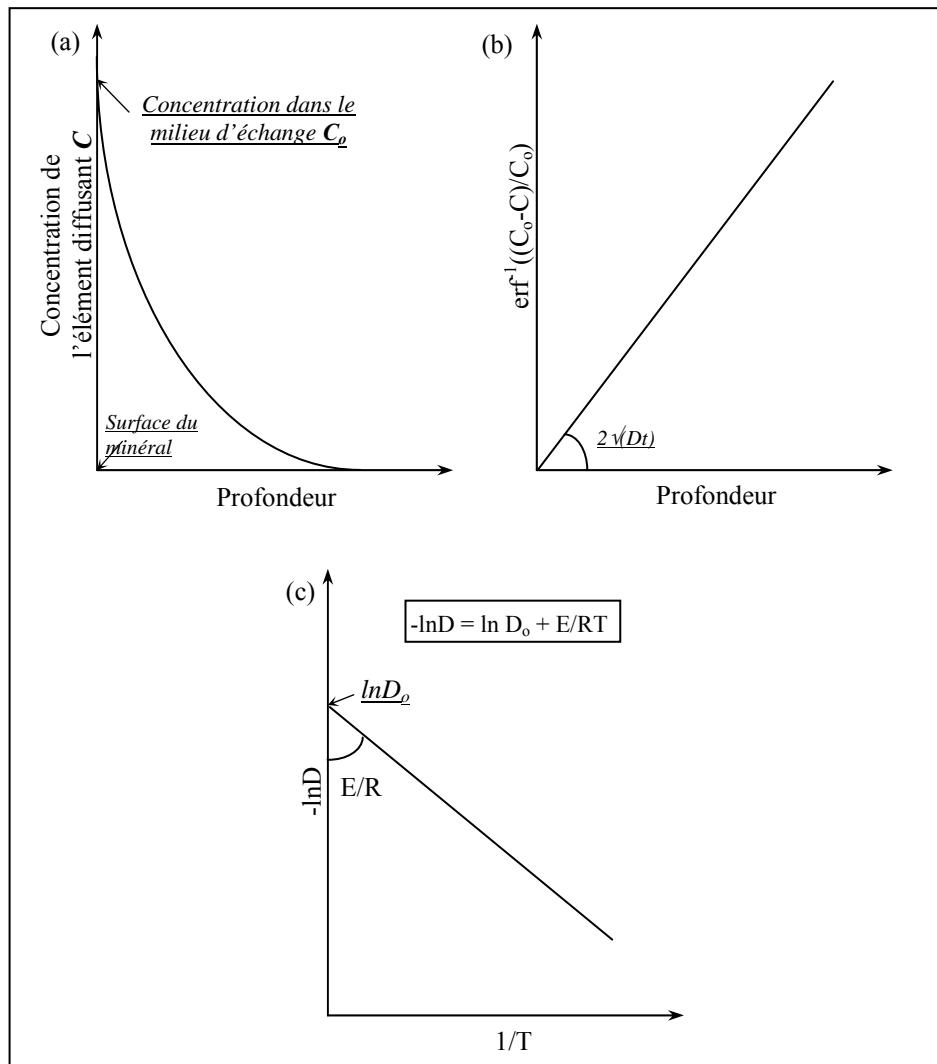


Figure I-4 : Cette figure montre comment le coefficient de diffusion D peut être extrait d'expériences de diffusion. (a) représente un profil type de concentration d'un élément diffusant dans un minéral pour des conditions précises de pression et de température. (b) Inversion du profil de diffusion obtenu expérimentalement par une fonction erreur. Quand les données suivent le modèle prédit, D est déduit de la pente du diagramme $\text{erf}^{-1}((C-C_o)/C_o)$ Vs. x pour une pression et une température donnée. t est la durée de l'expérience. (c) Diagramme d'Arrhenius permettant d'extraire les paramètres de diffusion D_o et E d'un élément donné dans un minéral donné pour une pression donnée.

Cette équation découle de l'équation de diffusion à une dimension de Fick (équation 4) pour un milieu semi-infini dans le cas où la diffusion est indépendante de la concentration et où la concentration dans le réservoir source est maintenue constante (Cherniak & Watson, 1992, 1994). Le coefficient de diffusion est calculé en reportant l'inverse de la fonction erreur $\text{Erf}^{-1}((C_0 - C(x,t))/C_0)$ vs. x (distance depuis la surface de l'échantillon). Si les données sont en accord avec la solution définie par le modèle, une droite de pente $2\sqrt{Dt}$ est obtenue. C_0 , la concentration en surface du diffusant, est déduite par itération, jusqu'à ce que l'intercept à l'origine converge vers zéro (Figure I-4b). Ces expériences permettent donc de calculer le coefficient de diffusion d'un élément donné dans un minéral donné pour une température et une pression données. Afin de retrouver les paramètres D_0 et E permettant de prédire D dans n'importe quelles conditions de pression et de température, ces expériences sont renouvelées pour différentes conditions P,T. D_0 et E peuvent être déduits du report des données expérimentales dans un diagramme d'Arrhenius. Pour ce faire, l'équation d'Arrhenius est passée en mode Log et devient :

$$(10) \quad \ln D = \ln D_0 - E/RT$$

Cette équation correspond à l'équation d'une droite dans un diagramme $\ln D = f(1/T)$, où l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln D_0$ et la pente permet de déduire E (Figure I-4c). Les paramètres de diffusion sont extraits de ces expériences pour des conditions expérimentales de pression et de température particulières et peuvent être extrapolés pour d'autres conditions P-T dans le cas où les données tracent une droite dans le diagramme d'Arrhenius. Cependant la diffusion est dépendante des lacunes du réseau cristallin qui sont de deux natures : extrinsèques quand elles sont générées thermiquement et intrinsèques quand il s'agit de lacunes permanentes. La limite entre les deux modes de diffusion qui en découle varie et dépend de la nature du matériau considéré et des impuretés. Quand le régime de diffusion change, un changement de pente peut être observé dans un diagramme $\ln D$ vs. $1/T$ (Figure I-5). C'est pourquoi l'extrapolation de données expérimentales doit être faite avec précaution car il n'est pas toujours possible d'évaluer quel est le mode de diffusion qui a été modélisé expérimentalement. De plus, un autre point dont il faut s'assurer lors des expériences de diffusion est que le minéral étudié est bien resté stable tout au long de l'expérience (c'est à dire qu'ils n'a pas subi de modification de sa structure cristalline en réponse aux élévations de pression et de température), sans quoi les données de diffusion obtenues ne sont pas représentatives du minéral étudié. Ce point est particulièrement critique pour les minéraux

hydroxylés qui peuvent se déshydrater au cours des expériences, dans ce cas, les expériences doivent être menées en conditions hydrothermales.

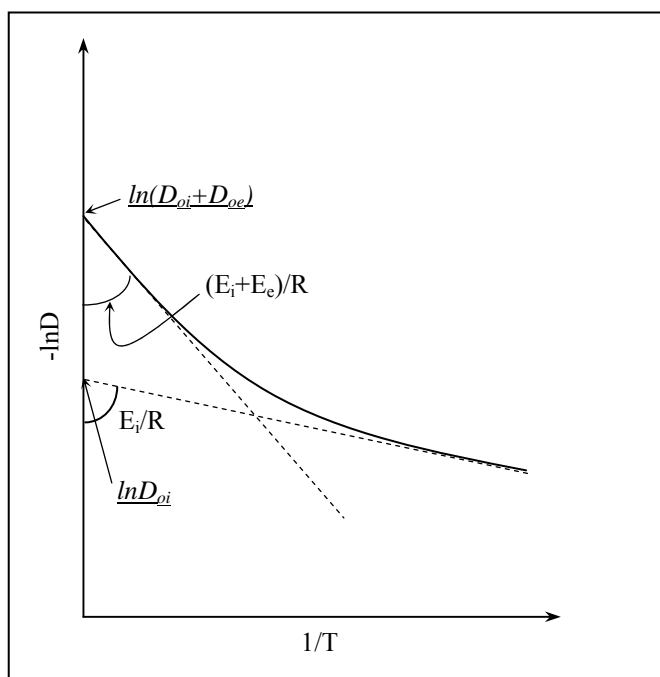


Figure I-5 : Diagramme d'Arrhenius montrant comment le changement de mécanisme de diffusion (intrinsèque *i* à extrinsèque *e*) résulte en un changement de pente.

Expériences de diffusion des terres rares (REEs)

Les expériences de diffusion dans les minéraux ont montré, dans la plupart des cas, une forte corrélation entre la diffusion, les rayons ioniques des éléments étudiés, la charge cationique et la composition chimique (e.g. Van Orman et al., 2001 ; Cherniak, 2003). Cependant, pour les grenats, les différentes expériences (Harrison & Wood, 1980 ; Coghlan, 1990 ; Ganguly et al., 1998 ; Van Orman et al., 2002) ne montrent pas de variation des coefficients de diffusion des terres rares en fonction du rayon ionique (entre 0.94 et 1.13 Å pour les REEs dans un site de coordination 6). Dans ce cas, la différence entre les différents rayons ioniques est trop faible pour que des variations soient perçues au niveau de la diffusion. Dans le cas de faibles différences de rayon ionique, les variations du facteur fréquentiel ***Do*** seront surtout observées pour les minéraux ayant un grand module élastique, et seront d'autant plus perceptibles que les éléments sont de faible charge cationique (e.g. Cherniak, 2003). La diffusion des REE^{3+} dans les grenats est moins rapide que celle des cations divalents comme le Mg^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} (Chakraborty & Ganguly, 1992 ; Chakraborty & Rubie, 1996 ; Freer & Edwards, 1999). Cette

constatation corrobore les observations effectuées en domaine naturel qui supposaient une diffusion plus lente des REEs que des éléments majeurs (Cohen et al., 1988 ; Vance & O’Nions, 1990 ; Burton et al., 1995). La figure I-6 regroupe les données obtenues par différentes études pour la diffusion des REEs dans les grenats.

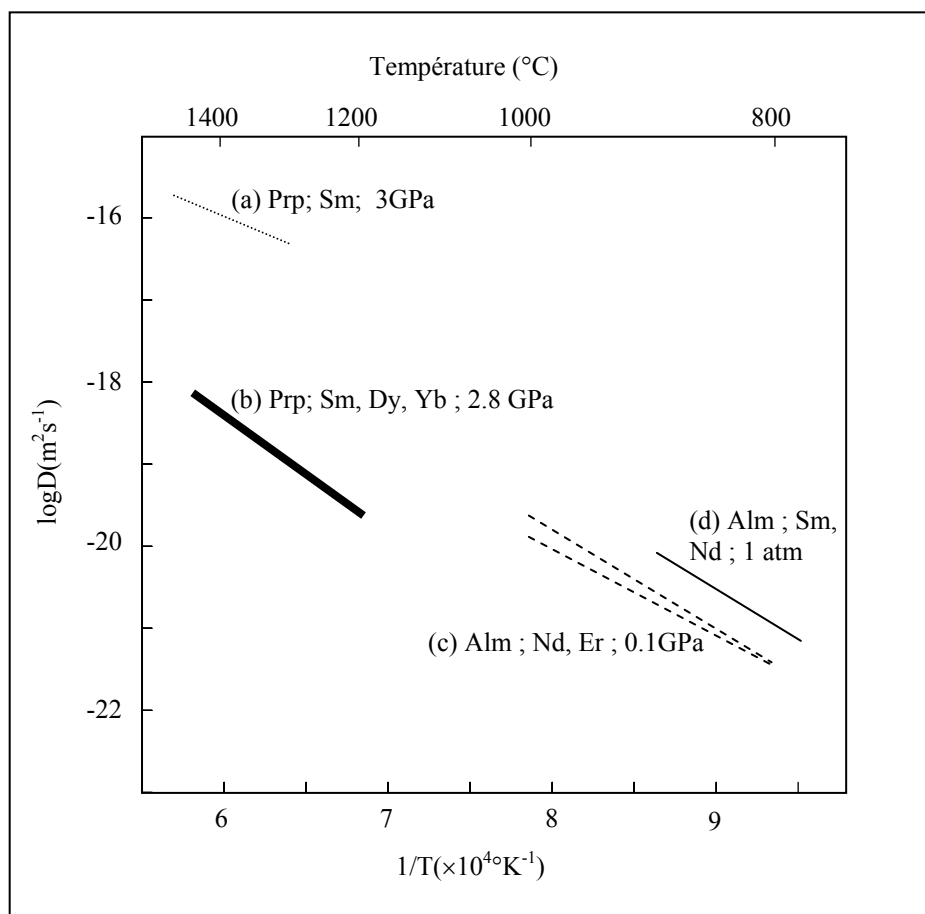


Figure I-6: Comparaison des différentes données de diffusion des REEs dans les grenats compilées dans un diagramme d'Arrhenius. (a) Harrison & Wood (1980), (b) Van Orman et al. (2002), (c) Coghlan (1990); (d) Ganguly et al. (1998). Prp, pour pyrope et Alm, pour almandin.

Les expériences de Van Orman et al. (2002) et Harrison et Wood (1980) ont été menées sur des grenats de type pyrope. Les différences observées entre leurs résultats sont principalement liées au mode expérimental très différent utilisé dans les deux cas. Van Orman et al. (2002) ont travaillé entre 1200 et 1450°C et à 2.8GPa, dans des conditions où les pyropes sont stables. Leur mode opératoire consistait à déposer une pellicule de REE en surface des grenats dans des conditions anhydres. Dans le cas de l'étude d'Harrison & Wood (1980), ces auteurs ont mesuré le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre dans le cas de pyropes placés dans un

liquide silicaté. Ces conditions expérimentales laissent supposer que la diffusion volumique n'était pas le seul processus impliqué dans le rééquilibrage, et par conséquent les données de diffusion extraites de ces expériences sont surestimées. Les données de Coghlan (1990) et Ganguly et al. (1998) ont été obtenues sur des grenats de type almandin. Les données de Coghlan (1990) déduites d'expériences hydrothermales sont relativement similaires à celles de Van Orman et al. (2002) quand elles sont extrapolées. Les paramètres de diffusion déduits des expériences de Ganguly et al. (1998) pour des grenats de type almandin sont légèrement plus élevés que ceux obtenus par Van Orman et al. (2002) pour des grenats de type pyrope, ce qui peut suggérer une dépendance de la diffusion à la composition chimique. Cet effet a été observé par Chakraborty & Rubie (1996) pour le Mg qui diffuse plus vite dans les grenats de type almandin. Les températures de fermeture calculées avec l'équation de Dodson (1973) à partir des données de diffusion de Van Orman et al. (2002) pour le couple Sm/Nd sur grenat sont de 765 à 920°C pour des grenats de 1mm et pour un taux de refroidissement compris entre 1 et 100°C par Ma. Ces températures de fermeture sont compatibles avec la T_f estimée de façon empirique par Jagoutz (1988) à 850°C d'après l'étude de xénolites éclogitiques de Tasmanie ayant subi un refroidissement lent. Elles coïncident également avec celles proposées par Hensen & Zhou (1995), supérieures à 700°C, mais sont plus hautes que celles estimées par Mezger et al. (1992) sur des granulites et amphibolites de la province supérieure de l'orogénèse grenvillienne (T_f à 600±50°C). L'ensemble de ces données suggère une température de fermeture relativement haute (>700°C) pour le système Sm/Nd dans les grenats.

Des données de diffusion des REEs dans les clinopyroxènes (cpx) existent dans la littérature (Sneeringer et al., 1984 ; Van Orman et al., 2001). Il est intéressant de connaître les processus de diffusion dans les cpx car ce sont les minéraux généralement associés aux grenats dans les paragenèses éclogitiques. La diffusion des REEs dans les diopsides est fortement dépendante du rayon ionique (elle sera d'autant plus grande que le rayon ionique est faible ; Van Orman et al., 2001). A haute température (supérieure à 1400°C) elle est similaire à celle des grenats pour les terres rares lourdes, et inférieure à celle des grenats pour les terres rares légères. A basse température, la diffusion dans les diopsides va décroître beaucoup plus rapidement que dans les grenats. Les données de Sneeringer et al. (1984) et Van Orman et al. (2001) sont relativement cohérentes et suggèrent une température de fermeture du couple Sm/Nd dans les diopsides très supérieure à celle des grenats.

La figure I-7 regroupe les différentes données de diffusions des REE obtenues pour différentes espèces minérales.

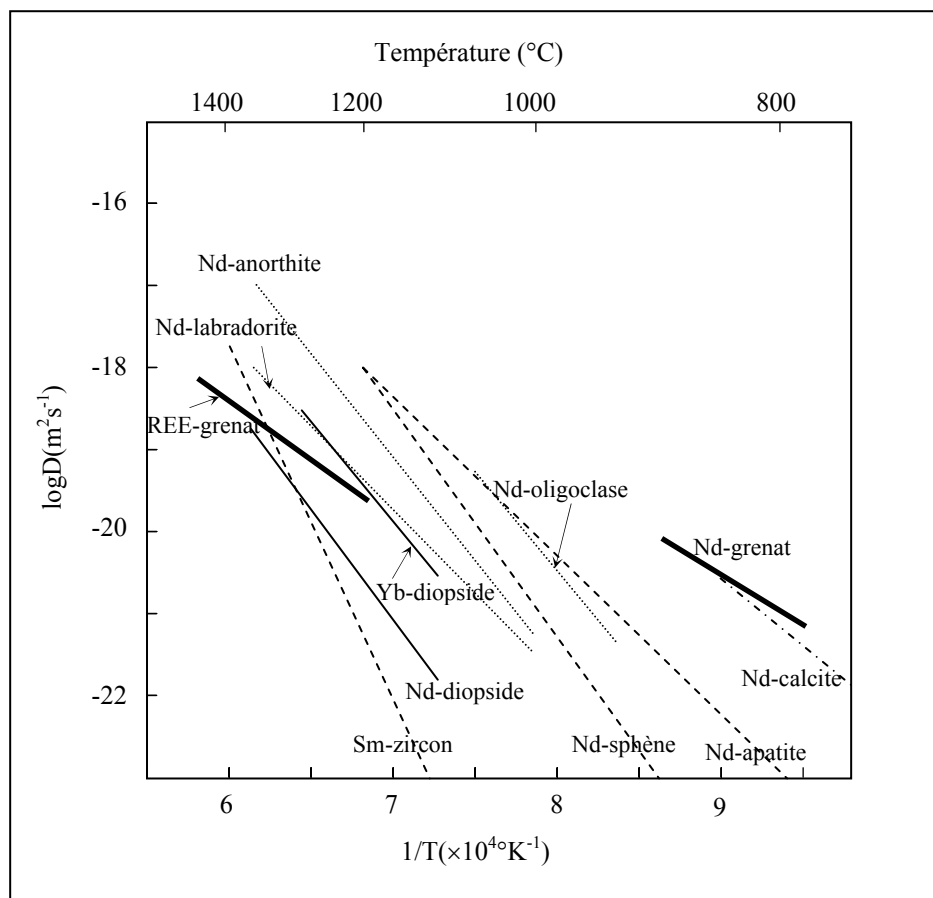


Figure I-7: Diagramme d'Arrhenius compilant différentes données de diffusion des REE obtenues pour différents minéraux. Toutes ces données ont été mesurées dans des conditions de pression de 1 atm., excepté les données de diffusion dans les grenats de Van Orman et al. (2002) obtenues à 2.8GPa. Les traits épais correspondent aux grenats (REE-grenats, Van Orman et al. (2002); Nd-grenats, Ganguly et al., (1998)); Les traits pleins aux clinopyroxènes (Van Orman et al., 2001); les lignes en pointillés aux minéraux accessoires (zircon, Cherniak et al. (1997); titanite, Cherniak (1995); apatite, Cherniak (2000)); les lignes en points aux feldspaths (Cherniak, 2003); la ligne tirets-points à la calcite (Cherniak, 1998).

La diffusion du Sr

Il n'existe que très peu de données sur la diffusion du Sr dans les micas : une expérience hydrothermale menée par Giletti (1991) sur des biotites, et une expérience en conditions anhydres menée par Hammouda et Cherniak (2000) sur des fluorophlogopites et aucune expérience sur les muscovites. De plus Giletti (1991) et Hammouda et Cherniak (2000) n'ont pas étudié la diffusion du Sr selon les mêmes directions cristallographiques (perpendiculaire à

l'axe c et parallèle à l'axe c respectivement) alors qu'il a été démontré une forte anisotropie de la diffusion dans les micas pour d'autres éléments comme l'oxygène (Fortier & Giletti, 1991). La diffusion dans la direction parallèle aux plans de clivage est quatre fois supérieure à celle dans la direction parallèle à l'axe c. La figure I-8 regroupe des données de diffusion obtenues pour les micas pour différents éléments en fonction de la direction de diffusion étudiée. La plupart des éléments dans les micas ont la même énergie d'activation (entre 100 et 175KJ).

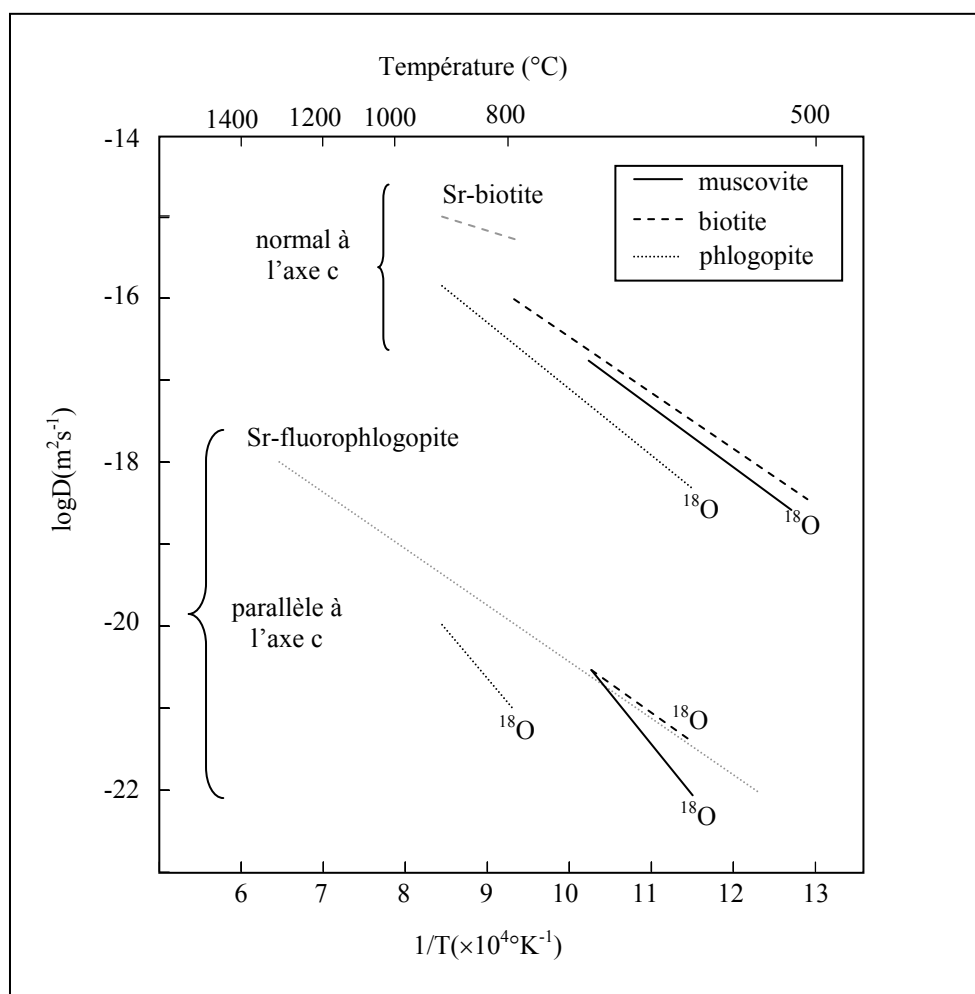


Figure I-8 : Diagramme d'Arrhenius montrant la diffusion du Sr et du ^{18}O dans les micas suivant deux directions. Sr-biotite (Giletti, 1991); Sr-fluorophlogopite (Hammouda & Cherniak, 2000); ^{18}O dans les micas (Fortier & Giletti, 1991).

La figure I-9 montre une compilation des données de diffusion obtenues pour le Sr dans différents minéraux. Il en ressort que les micas ont une énergie d'activation pour le Sr très inférieure à celle des autres silicates (autour de 250kJ). Les micas auront donc la température de fermeture la plus basse pour le système Rb/Sr (Figure I-10). La température de fermeture

déduite des données de Hammouda & Cherniak (2000) pour une fluorophlogopite de 1mm suivant un modèle de diffusion cylindrique (modèle qui considère une diffusion plus rapide dans la direction parallèle aux plans de clivage, en accord avec les données expérimentales) varie de 385 à 333°C pour un taux de refroidissement compris entre 100 et 10°C par Ma. Ces données expérimentales sont en accord avec les observations de terrain qui suggèrent une température de fermeture de l'ordre de 300 à 400°C pour les micas trioctaédriques (e.g. Vershure et al., 1980 ; Del Moro et al., 1982 ; Jenkin et al., 2001).

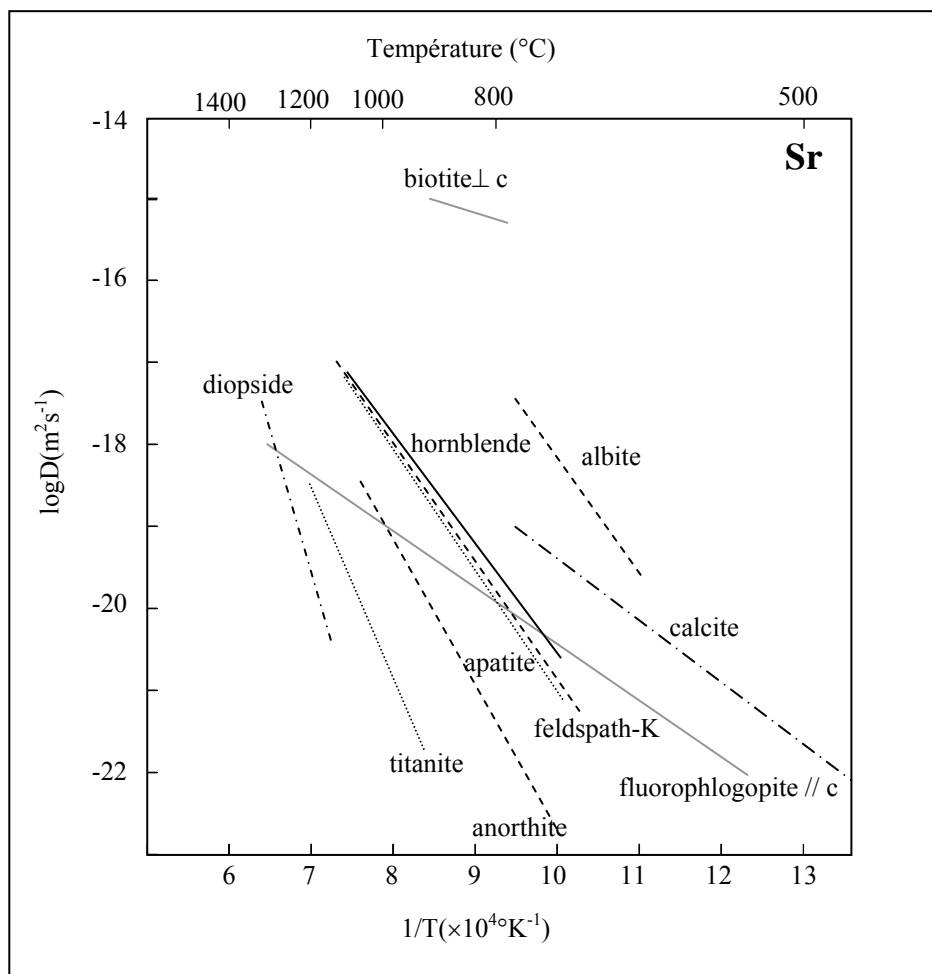


Figure I-9: Diagramme d'Arrhenius montrant les différents paramètres de diffusion du Sr pour différents minéraux. Diopside (Sneeringer et al., 1984); titanite (Cherniak, 1995); anorthite et feldspath-K (Cherniak & Watson, 1992); albite (Giletti, 1991); calcite (Cherniak, 1997); apatite (Cherniak & Ryerson, 1993); hornblende (Brabander & Giletti, 1995); fluorophlogopite (Hammouda & Cherniak, 2000); biotite (Giletti, 1991).

Aucune donnée expérimentale ne permet d'estimer la T_f des muscovites pour le couple Rb/Sr mais les observations de terrain suggèrent qu'elle doit être supérieure d'environ 200°C à celle des biotites/phlogopites et doit se situer aux alentours de 600°C (Jäger, 1967 ; Inger et al., 1996 ; Villa, 1998).

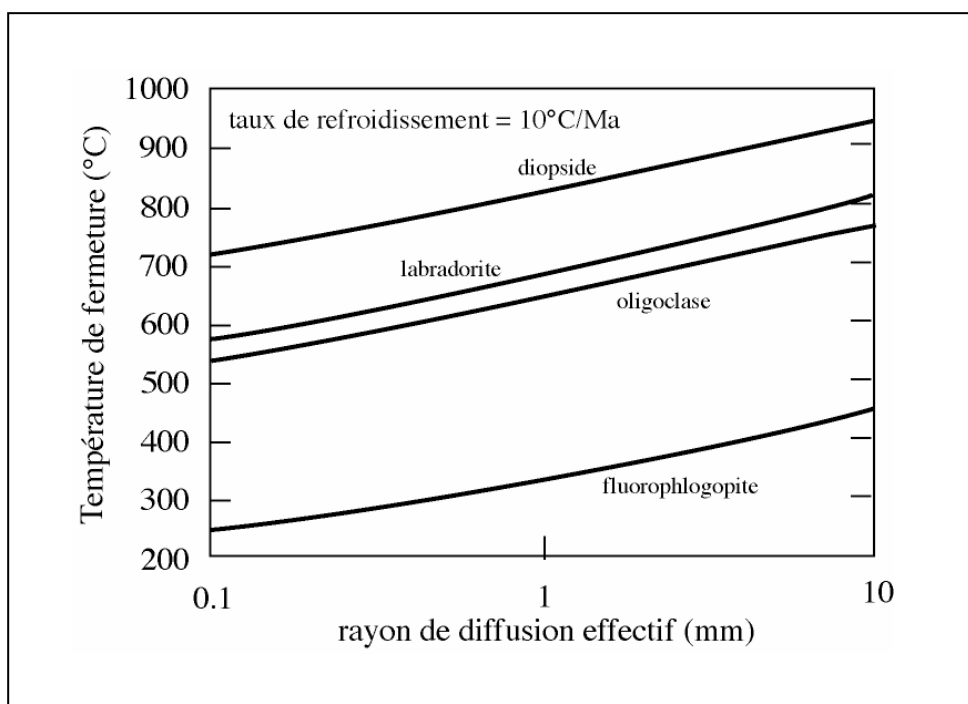


Figure I-10 : Comparaison des différentes températures de fermeture pour le radiochronomètre Rb/Sr dans le diopside, la labradorite, l'oligoclase et la fluorophlogopite en fonction du rayon de diffusion effectif. Les températures de fermeture sont calculées d'après la formulation de Dodson (1973), pour un taux de refroidissement de 10°C/Ma, selon une géométrie cylindrique pour la fluorophlogopite et une géométrie sphérique pour les autres minéraux. Les paramètres de diffusion sont de : Sneeringer et al., 1984; Cherniak & Watson, 1994; Hammouda & Cherniak, 2000.

II.2.e Les limites de la formulation de Dodson

Cas des espèces diffusant lentement

En 1986, Dodson a étendu son concept de température de fermeture au problème des espèces diffusant lentement. Celles-ci doivent développer un profil de T_f car la rééquilibration du cœur avec la matrice environnante doit être plus lente qu'à l'interface durant le refroidissement. (Figure I-11). Dodson (1986) rajoute alors comme condition aux limites que le profil en concentration dans un minéral ne doit plus nécessairement être homogène, par contre les échanges par diffusion entre le minéral et le milieu environnant ont dû être suffisamment efficaces pour que la concentration initiale ne soit préservée en aucun point du minéral. Dans ce cas, un âge géochronologique est associé à une température de fermeture pondérée sur l'ensemble du minéral. Cette hypothèse de départ qui rend la T_f indépendante de T_o , n'est pas satisfaite pour des espèces diffusant lentement comme les REEs dans les grenats ou les clinopyroxènes (Ganguly & Tirone, 1999). Par exemple on observe souvent des profils de zonation des cations divalents dans les grenats exhumés de hauts grades métamorphiques,

formés d'un cœur homogène et d'un rééquilibrage limité aux bordures. Pour des taux de refroidissement raisonnables à l'échelle géologique, ce type de profil impose la préservation des compositions d'équilibre du pic métamorphique au cœur des grenats (Lasaga, 1983 ; Duchêne et al., 1998 ; Duchêne & Albarède, 1999).

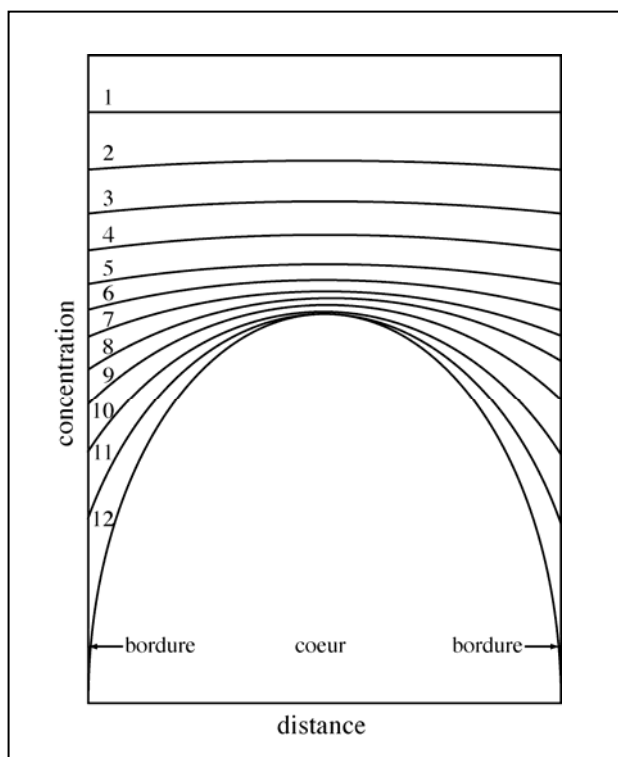


Figure I-11: Profils de concentration successifs à différentes températures (1-12) durant un refroidissement (D'après Dodson, 1973). L'interface du minéral est à l'équilibre à chaque instant avec la matrice environnante. L'obtention de profils de concentration de plus en plus convexes est une conséquence d'une homogénéisation de la concentration par diffusion volumique plus lente que les variations de la composition du milieu environnant.

Ganguly et Tirone (1999) ont développé une extension à la formulation de Dodson, considérant un système avec un taux de diffusion arbitraire petit. Leur formulation de la T_f est fonction de T_o , température du pic métamorphique, et de M , un facteur géométrique en rapport avec la dimension des grains. Quand la dépendance de T_f à T_o est prise en compte, T_f devient plus petite quand T_o augmente et quand le taux de refroidissement diminue (Ganguly et al., 1998 ; Ganguly & Tirone, 1999). Pour des grains de petite taille, une température initiale élevée et un taux de refroidissement très bas, les températures de fermeture calculées suivant la formulation de Ganguly et Tirone (1999) vont converger vers celles de Dodson (1973). Si la température initiale à laquelle le minéral s'équilibre est plus basse qu'une température seuil (qui varie en fonction de la taille des grains et du taux de refroidissement), alors la formulation de Dodson (1986) va surestimer la véritable T_f (Ganguly & Tirone, 1999).

Cette formulation surtout valable dans le cas des datations Sm/Nd sur grenats et probablement Lu/Hf, montre donc que pour un refroidissement rapide, l'âge calculé correspondra à l'âge du

pic métamorphique de température. Par contre pour les micas, la diffusion est beaucoup plus rapide, et des zonations d'éléments majeurs sont rarement enregistrés, dans ce cas les hypothèses de la formulation de Dodson (1973) semblent satisfaites.

Il faut noter que le concept de température de fermeture trouve également une application en geothermobarométrie. Ce concept permet de savoir si les températures d'équilibre calculées grâce aux géothermomètres correspondent aux températures du pic métamorphique ou à des températures de refroidissement caractéristiques du trajet rétrograde (e.g. Duchêne et al., 1998 ; Duchêne & Albarède, 1999). Ce qui peut avoir des applications très intéressantes dans la reconstruction de chemins P-T.

Réservoir infini contre réservoir fini

Le concept de température de fermeture énoncé par Dodson (1973) est valide quand un minéral peut se rééquilibrer en permanence avec un réservoir infini. Pour le système Rb/Sr par exemple, un minéral perd du $^{87}\text{Sr}^*$ radiogénique en permanence et le cède à un réservoir infini sans en modifier sa composition isotopique, les processus de diffusion ayant lieu tant qu'il existe un gradient chimique ou isotopique dans une roche. Ainsi, dans une roche, les minéraux riches en Sr vont pouvoir jouer le rôle de réservoir infini. Dans d'autres circonstances, un fluide percolant dans une roche évoluant en système ouvert peut jouer le rôle de réservoir infini.

La capacité d'un minéral à agir en tant que réservoir infini va dépendre de sa résistance à une perte ou à un gain en ^{87}Sr (contrôlé par son coefficient de diffusion) et de l'évolution de son rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans le temps (contrôlé par sa concentration initiale en Rb et Sr). Ces paramètres vont définir la quantité de Sr disponible pour l'échange. Une forte concentration en Sr et une forte diffusivité vont tendre à converger vers le modèle du réservoir infini de Dodson. Un bon exemple pour illustrer cet effet est le cas d'une roche bi-minérale (Jenkin et al., 1995) formée exclusivement de feldspath et de biotite. Les feldspaths, très riches en Sr et dépourvus de Rb, vont pouvoir jouer le rôle de réservoir infini par rapport aux biotites ayant un rapport Rb/Sr élevé lors des échanges isotopiques en Sr permettant de maintenir l'équilibre isotopique entre ces deux minéraux jusqu'à la fermeture complète du système. Dans ce cas, on s'aperçoit tout de suite des limitations de ce modèle. Les feldspaths ont une température de fermeture beaucoup plus haute que la biotite (§II.2.d), quand le système passera sous la T_f des feldspaths, ceux-ci ne pourront plus correspondre à un réservoir infini et les biotites seront

dans l'incapacité de se rééquilibrer isotopiquement jusqu'à leur propre température de fermeture.

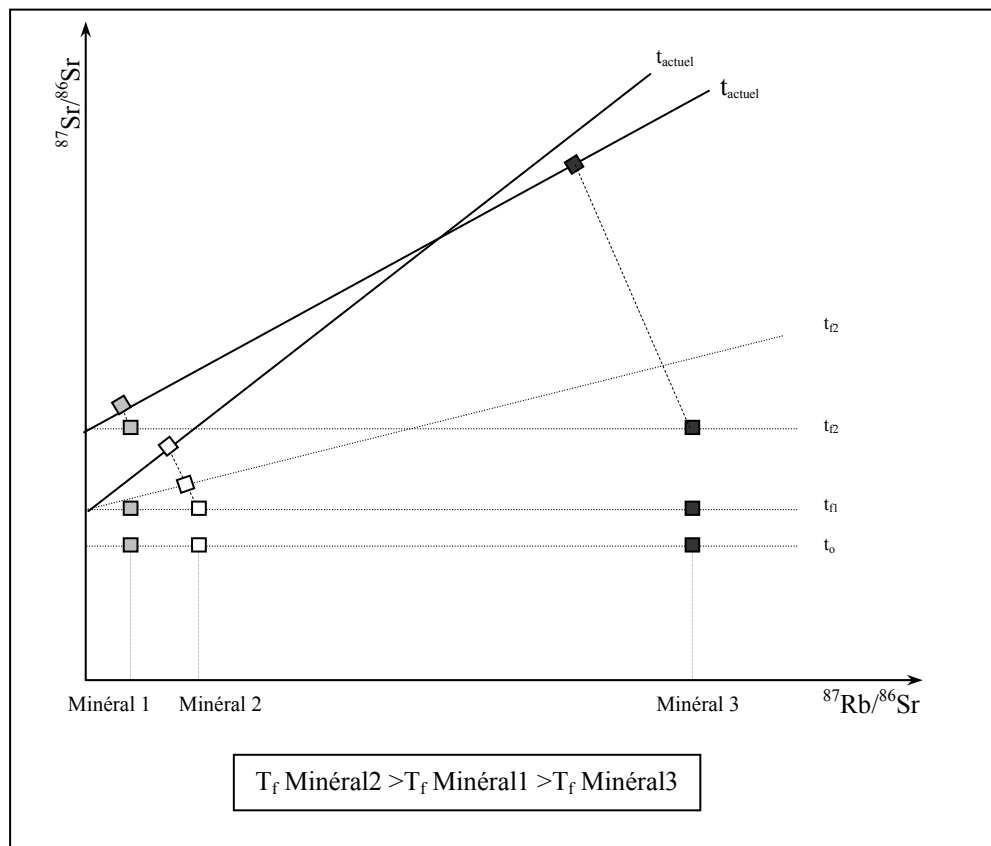


Figure I-12: Diagramme isochrone Rb/Sr schématisant l'évolution de la composition isotopique de trois minéraux d'une même roche évoluant en système fermé. t_0 correspond au moment de la formation de la roche, tous les minéraux sont à l'équilibre isotopique. A t_{f1} le minéral 2 passe sous sa température de fermeture T_f et commence à enregistrer le déséquilibre isotopique. A cet instant toutes les phases du système sont encore à l'équilibre isotopique. A t_{f2} , le système passe sous la température de fermeture du minéral 1. Le minéral 3 ne pourra donc plus se rééquilibrer isotopiquement n'ayant plus de partenaire d'échange et commencera à enregistrer le déséquilibre isotopique. t_{actuel} représente la position des différents phases dans le diagramme isochrone à l'actuel. Les trois minéraux ne sont pas alignés sur une même isochrone car ils se sont fermés à différents moments. Seule l'isochrone reliant les points des minéraux 1 et 3 a une signification. L'âge déduit de cette isochrone correspond à la fermeture du minéral 1.

Ce raisonnement est la base du modèle proposé par Gilotti (1991) qui propose que la température de fermeture d'un système à deux phases ne correspond pas à la température de fermeture de la phase avec la T_f la plus basse, mais celle de la première phase à se fermer, dans l'exemple ci-dessus, le feldspath. Pour une roche pluriphasée, Gilotti (1991) prévoit donc un fort déséquilibre isotopique entre les différentes phases qui ne se ferment pas au

même moment au cours d'un refroidissement post cristallisation. Il propose que dans ces conditions, seules deux isochrones ont une signification thermique : l'isochrone tracée à partir du point de la roche totale, et du point de la phase qui se ferme en premier et l'isochrone tracé entre les deux dernières phases à se fermer. En effet, la première phase à se fermer est en équilibre à cet instant avec le reste du système. Ensuite chaque phase se ferme enregistrant un rapport initial différent de celui de la roche totale, correspondant à une moyenne pondérée des rapports isotopiques des dernières phases ouvertes à l'échange. Finalement, quand l'avant dernière phase se ferme, elle entraînera forcément la fermeture de la dernière (Figure I-12). Giletti (1991) montre également que l'importance du déséquilibre enregistré sera fonction du taux de refroidissement. En effet, plus le refroidissement sera rapide, moins le déséquilibre sera marqué, le cas extrême étant un refroidissement instantané pour lequel toutes les phases se ferment en même temps.

Jenkin et al. (1995) développent un peu plus le modèle du réservoir fini en considérant un mode de diffusion supplémentaire dans le modèle : la diffusion intergranulaire. Peu de choses sont connues à propos de la diffusion intergranulaire, mais elle est certainement plus rapide de plusieurs ordres de magnitude que la diffusion volumique (Joesten, 1991 ; Eiler et al., 1992 ; Farver & Yund, 1996). Les études ont montré qu'elle concernait les premiers nanomètres de la surface des minéraux (Joesten, 1991 ; Farver et al., 1994). Dans leur modèle, Jenkin et al. (1995), considèrent la diffusion intergranulaire comme instantanée impliquant un équilibre isotopique permanent au contact entre deux minéraux. Ce modèle est très similaire au modèle de « Fast Grain Boundary diffusion » (FGB) proposé par Eiler et al. (1992) pour décrire les échanges isotopiques des isotopes de l'oxygène. Sur les bases de ce modèle, Jenkin et al. (1995) modélisent dans le cas de la roche bi-minérale énoncé plus haut, les effets de la composition modale de cette roche (proportion relative de biotite et de feldspath), de la taille relative des grains de ces deux phases, de la concentration en Sr de chacune de ces phases, et également du taux de refroidissement (Figure I-13). Dans le cadre de leur modèle, ils explicitent le fait que le volume de roche considéré évolue en système fermé, ce qui sous-entend l'absence d'un fluide circulant dans la roche. De plus, l'échelle d'hétérogénéité est supérieure à la distance de diffusion, ce qui peut correspondre à un échantillon prélevé dans un affleurement relativement homogène en composition. Cette condition aux limites implique que le flux de perte ou de gain de Sr est à l'équilibre. Ils désignent par T_{app} la température apparente de fermeture du système (la paire biotite-feldspath) différente de la T_f de Dodson (1973). Il montre que cette T_{app} est fortement dépendante du mode de la roche, elle peut varier de plus de 100°C suivant la composition modale.

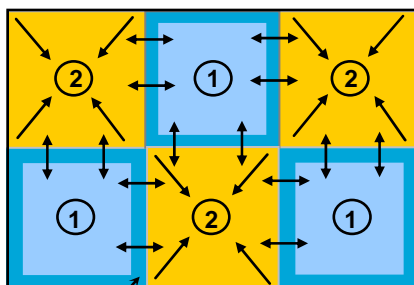
Figure I-13 : Illustration du concept de réservoir fini dans le cas d'une roche bi-minérale (d'après Jenkin, 1995).

La roche évoluant en système fermé est composée de deux minéraux :

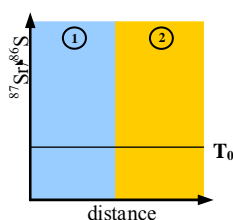
Minéral 1 : Rb/Sr petit, [Sr] grande, D faible, T_{f1} élevée.

Minéral 2 : Rb/Sr grand, [Sr] faible, D grand, T_{f2} basse.

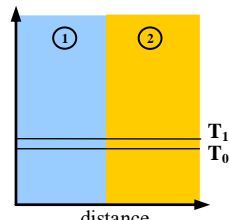
Cas 1 : Les minéraux 1 et 2 sont en égale proportion : $V_1 = V_2$



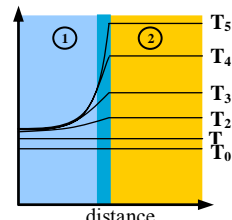
Bordure du minéral 1 participant à la diffusion intergranulaire (1-3 nm)



à T_0
Système à l'équilibre isotopique.

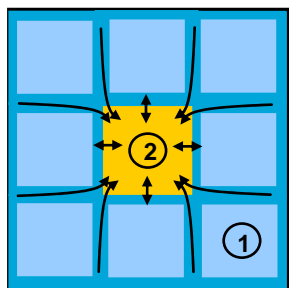


$T_1 > T_{f1}$
Diffusion intergranulaire et volumique efficace. L'équilibre isotopique est préservé.



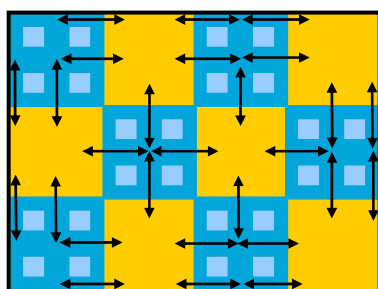
$T < T_{f1}$
Diffusion bloquée pour le système 1-2. La diffusion intergranulaire est insuffisante.

Cas 2 : la composition modale de la roche est dominée par le minéral 1 : $V_1 \gg V_2$



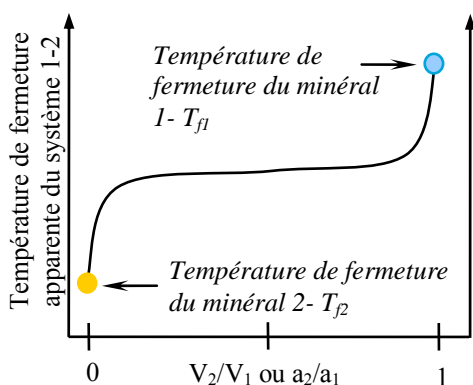
L'ensemble des bordures de grains du minéral 1 contient suffisamment de Sr pour permettre le rééquilibrage isotopique du minéral 2 jusqu'à sa propre température de fermeture T_{f2} .

Cas 3 : Les minéraux 1 sont très petits par rapport au minéral 2 : $a_1 \ll a_2$



Même effet que dans le cas 2.

Implications sur la température de fermeture apparente du système 1-2



- suivant la quantité de minéral 1 par rapport à 2;
- la taille des grains;
- la quantité initiale de Sr disponible dans le système;

→ La T_f apparente du système 1-2 peut varier entre T_{f1} et T_{f2}

De plus elle est fonction également de la concentration en Sr des minéraux. Si le minéral qui enregistre le plus fort déséquilibre isotopique (ici la biotite) est très riche en Sr par rapport à l'autre, l'échange sera limité, le réservoir fini étant épuisé. Jenkin et al. (1995) montrent toutefois que la composition modale a beaucoup plus d'importance sur la T_{app} que la composition chimique. Par contre la T_{app} est indépendante de la composition en Rb. De la même façon, ils démontrent clairement l'effet de la taille des grains : plus les grains sont petits, plus le volume intégré de surface de grains est grand, plus la diffusion intergranulaire est efficace. À remarquer qu'ici la taille des grains correspond en fait à la distance de diffusion effective et non à la dimension physique des grains. Cette remarque laisse supposer une influence de la déformation sur la fermeture mais aussi (particulièrement) sur la réouverture des systèmes.

Finalement, ces auteurs obtiennent un modèle de T_{app} intermédiaire entre celui de Dodson (1973) et de Giletti (1991), fonction de la composition modale et de la taille des grains (Figure I-13). Les différences qu'ils observent par rapport au modèle de Giletti (1991) sont liées au fait qu'ils considèrent une diffusion instantanée en bordure de grain, l'ensemble des bordures de grains de feldspath (sur une épaisseur de quelques nanomètres) restant disponible à l'échange même après l'arrêt de la diffusion volumique au sein des feldspaths. Dans le cas où le volume que constitue l'ensemble des bordures de grains de feldspath est très important (quand les feldspaths sont de très petite taille, ou quand la proportion de feldspath est très supérieure à la proportion de biotite (Figure I-13), la diffusion intergranulaire étant extrêmement rapide, l'ensemble des bordures de grain de feldspath peut agir en tant que réservoir infini. Dans ce cas, on revient au modèle de Dodson (1973).

Le concept de réservoir fini associé à de la diffusion intergranulaire a également été appliqué aux éléments majeurs pour une roche composée de clinopyroxènes et de grenats (e.g. Duchêne et al., 1998 ; Duchêne & Albarède, 1999). De la même façon, l'effet de la composition modale et de la taille des grains sur les rééquilibres chimiques contrôlés par la température est clairement démontré.

Il est intéressant d'utiliser ces observations dans le cas où la roche évolue en système ouvert, lié à la circulation d'un fluide. Il a été dit plus haut que ce fluide pouvait agir en tant que réservoir infini. Cependant, l'échange isotopique entre ce fluide et les minéraux va également être limité par la composition chimique de ce fluide.

Ce modèle peut être élargi aux autres systèmes radiochronologiques, et peut servir de base de raisonnement au cas des roches multiminérales. Jenkin (1997) étend son modèle à une roche composée de feldspaths, biotite et muscovite, et retrouve les mêmes effets critiques de la

composition modale et de la composition chimique sur la température de fermeture. Ces effets sur les T_{app} apparaissent néanmoins bien plus complexes car trois phases sont considérées. Cependant, l'auteur montre clairement que ces T_{app} sont très supérieures aux T_f prévues par Dodson (1973) quand les différentes phases du système constituent un réservoir fini. Un exemple naturel qui illustre clairement l'intérêt de la formulation du concept de température de fermeture apparente pour un réservoir fini est le cas des granulites de l'arc de Bergen. Pour ces granulites, Burton et al. (1995) montrent que les grenats adjacents aux clinopyroxènes ont enregistrés des âges plus vieux que des grenats adjacents à des plagioclases. Ces observations sont en accord avec le modèle de réservoir fini sachant que les plagioclases diffusent à des températures plus basses que les clinopyroxènes qui eux mêmes diffusent à des températures plus hautes que les grenats (§II.2.d).

D'un point de vue purement qualitatif, on peut essayer de raisonner dans le cas d'une éclogite composée de phengites, omphacites, grenats et épidotes (composition fréquente des éclogites ultrabasiqes). Dans un tel système, les phengites sont les minéraux avec le rapport Rb/Sr le plus grand, et avec à priori la capacité de diffuser aux températures les plus basses (§II.2.d). Dans le cas d'un système fermé, les phases jouant le rôle de réservoir fini pour le Sr seront les phases avec la concentration la plus élevée en Sr, dans le cas présent, les omphacites et les épidotes. Ces phases ayant des T_f très supérieures à celle de la phengite, correspondent aux feldspaths du modèle de Jenkin et al. (1995), et les phengites aux biotites du même modèle. Dans ce cas l'âge obtenu par une isochrone épidote, omphacite, phengite correspondra à une T_{app} fonction de la composition modale, de la taille des grains et de la composition chimique des différentes phases.

Applications

Cette discussion permet déjà de formuler certaines remarques importantes quant à l'interprétation d'âges isochrones. Ces différents modèles prévoient dans le cas d'un refroidissement relativement lent, un déséquilibre isotopique marqué entre les différentes phases du système, en raison de leurs différentes températures de fermeture. Ce phénomène sera illustré par une dispersion des points dans un diagramme isochrone. A l'opposé, si toutes les phases du système s'alignent sur une même droite contenant le point roche totale, il y a de forte chance pour que l'âge déduit de cette isochrone corresponde à un âge de cristallisation de la roche, situation prédite lors d'un refroidissement très rapide. A ce titre il paraît donc intéressant de tracer des diagrammes isochrones avec le plus de phases possible pour vérifier

cette première situation. De plus, une isochrone à deux points semble donc insuffisante pour élaborer des interprétations sur l'âge obtenu. Une autre alternative est d'essayer de tracer des isochrones pour une même phase minérale (par exemples des micas dans le cas de la méthode Rb/Sr). Dans ce cas, l'âge obtenu correspond à l'âge effectif de fermeture de cette phase (et non à un âge fictif dans le cas où on aligne deux phases qui se sont fermées à un moment différent). Cependant, il reste à savoir à quelle température correspond la fermeture de ce système : à la température de fermeture (T_f) de la phase considérée pour le système géochronologique utilisé prévu par la formulation de Dodson, fonction uniquement des paramètres de diffusion, du taux de refroidissement et de la taille des minéraux analysés (cas du réservoir infini), ou à une température de fermeture apparente (T_{app}), difficile à estimer, fonction de paramètres supplémentaires tels que la composition modale de la roche, la taille des grains des différentes phases minérales, et la composition chimique des différentes phases du système (cas d'un réservoir fini).

II.3 Les déséquilibres isotopiques

II.3.a Définition

Une isochrone, définie par différentes phases d'une même roche alignées sur une même droite, sous entend beaucoup de choses. Toutes les phases doivent avoir le même rapport initial et doivent s'être fermées aux échanges isotopiques au même moment (ce qui est sous entendu dans la première affirmation). Si un de ces deux principes est violé, on enregistrera un déséquilibre isotopique, c'est à dire que les différentes phases ne s'aligneront pas sur une même droite dans un diagramme isochrone.

Les causes du déséquilibre isotopique ainsi enregistré peuvent être multiples. Une de ces causes a déjà été discutée plus haut, et est liée au fait que les différentes phases d'un système ne se ferment pas au même moment. Mais il ne s'agit pas de la seule cause possible. Différentes possibilités vont être discutées dans cette partie et argumentées par des exemples pris dans la littérature. La plupart des situations où un déséquilibre isotopique est observé concerne le cas du métamorphisme, par héritage de compositions isotopiques précoces lors d'un polymétamorphisme, ou l'incorporation par exemple d'inclusions réfractaires héritées dans des minéraux néoformés.

II.3.b Le cas du polymétamorphisme

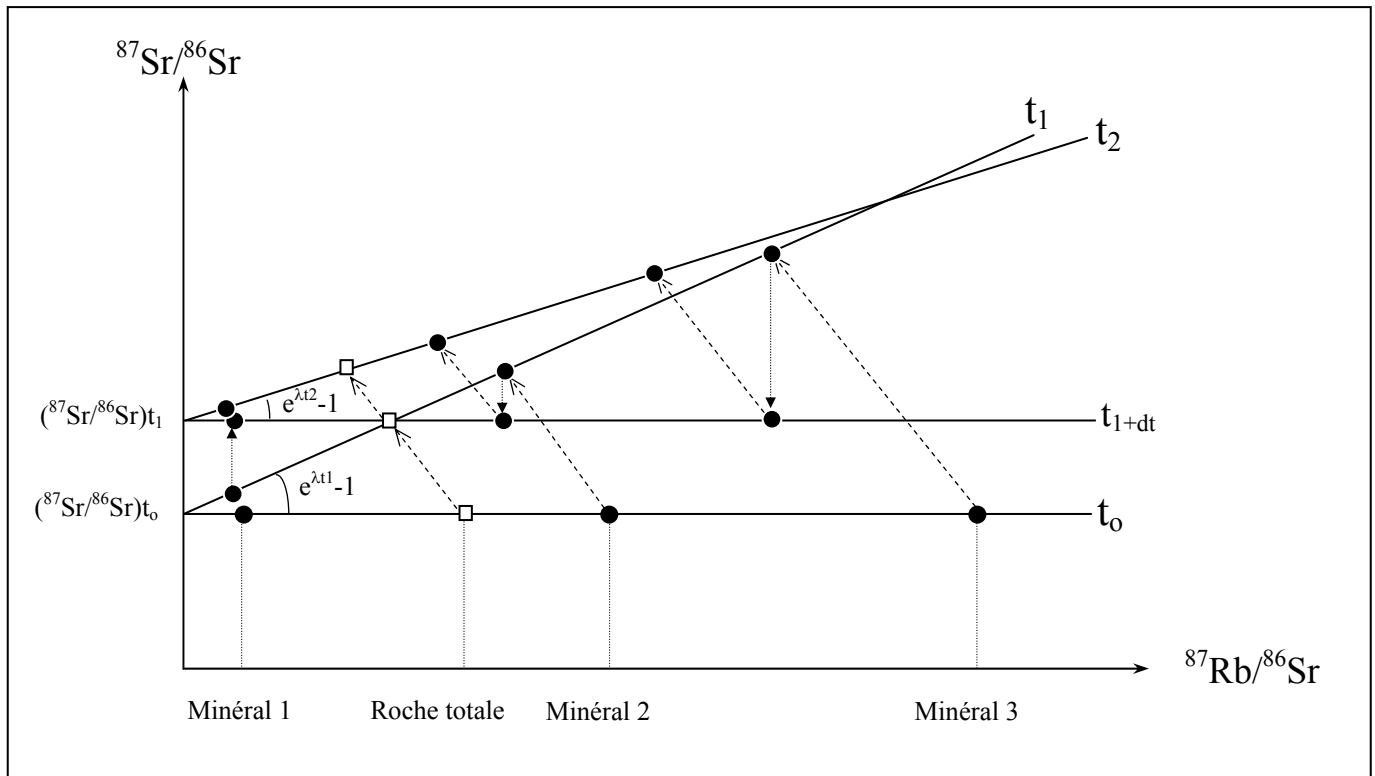


Figure I-14 : Diagramme isochrone illustrant schématiquement le rééquilibrage isotopique d'un système lors d'une crise thermique intervenant à t_1 . Une roche formée à t_0 évolue en système fermé jusqu'à t_1 et enregistre la désintégration du ^{87}Rb en ^{87}Sr . A t_1 , le système est soumis à un événement thermique suffisamment important pour permettre la réouverture du système et le rééquilibrage isotopique des différentes phases du système autour de la valeur $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{t_1}$ donnée par la roche totale. A t_{1+dt} le système est à l'équilibre isotopique et se referme enregistrant la désintégration du ^{87}Rb jusqu'à t_2 (actuel). L'analyse isotopique des différentes phases de cette roche donnera l'âge de l'événement survenu à t_1 .

Lors d'une histoire polymétamorphique, certaines phases issues de l'assemblage d'origine vont rester stables dans les nouvelles conditions de pression et de température, ou vont être préservées à l'état métastable quand les cinétiques de réactions sont défavorables à la recristallisation. Cependant, pour de nombreux auteurs, il semble admis que la T_f est équivalente à la température de réouverture du système (e.g. Purdy & Jäger, 1976) lorsque la roche subit un réchauffement. Ainsi, tout système qui repasse au dessus de sa température de fermeture sera remis à zéro, par rééquilibrage isotopique entre les différentes phases du système (Figure I-14). Théoriquement on devrait s'attendre, en datant une roche ayant subi un événement thermique important après sa fermeture, à dater ce dernier événement, y compris dans le cas où des phases précoces sont toujours présentes à l'état de reliques (notamment

dans le cas de datations Rb/Sr ou Ar/Ar sur micas pour lesquelles les T_f sont relativement basses).

Cependant de nombreuses études dont certaines seront détaillées par la suite, ont montré que l'ouverture d'un système était rarement contrôlé uniquement par la température, mais que d'autres paramètres devaient être pris en considération. Ainsi, la non recristallisation de certaines phases se traduit pratiquement dans tous les cas par un déséquilibre isotopique lié à la préservation totale ou partielle de rapports isotopiques précoces (e.g. Villa, 1998). Vershure et al. (1980) ont étudié des roches Sveconorvégiennes (870 Ma) ayant subi un métamorphisme secondaire dans le faciès schiste vert au Calédonien (400 Ma). Ils observent deux générations de biotites, une brune riche en titane héritée de la première paragenèse, et une biotite verte secondaire qui a cristallisé durant l'événement Calédonien. Le métamorphisme Calédonien a atteint des températures de 400°C dans ces roches, températures supérieures à la T_f proposée pour les biotites (§II.2.d). Ils ont daté par les méthodes Rb/Sr et K/Ar ces deux familles de biotites, et montrent que les biotites brunes ont préservé leur âge Sveconorvégien quelque soit le système utilisé, et relient généralement un certain rajeunissement de ces âges à une détérioration croissante de ces biotites. De la même façon, Kühn et al. (2000) montrent pour la méthode Rb/Sr que des phlogopites ont retenu leur âge Rb/Sr original malgré un événement métamorphique à des températures de l'ordre de 700°C opérant 400Ma plus tard. D'autres exemples montrent l'héritage de signatures isotopiques Rb/Sr anciennes lors d'un polymétamorphisme (e.g. Santos Zalduegui et al, 1995 ; Müller et al., 1999 ; Chavagnac et al., 2001 ; De Jong, 2003). Des observations similaires ont été faites pour la méthode Sm/Nd. Par exemple, Mørk & Mearns (1986), montrent que des minéraux gabbroïques (plagioclases et clinopyroxènes) ne seront pas rééquilibrés isotopiquement lors d'un métamorphisme éclogitique. Par contre, ils observent une corrélation entre le rajeunissement des âges et la déformation et la recristallisation. Les plagioclases montrant le plus de défauts cristallins donneront les âges les plus jeunes, de même que ceux présentant le plus fort taux de recristallisation. Des observations similaires ont été faites pour la méthode $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ et seront présentées dans la seconde partie.

Les problèmes liés à la réouverture d'un système sont les mêmes que ceux liés à sa fermeture. Même si un minéral se trouve dans des conditions de température favorables à la diffusion volumique, il reste toujours le problème de savoir quel réservoir va jouer le rôle de partenaire d'échange lors des échanges isotopiques. Dans le cas d'une roche évoluant en système clos, ce sont les autres phases minérales qui vont servir de partenaire d'échange. Or, comme il a été montré précédemment (§II.2.e), si ces autres phases ne sont pas dans des conditions de

température favorable à la diffusion volumique, il n'y a pas de réservoir infini et les phases ouvertes à l'échange ne pourront pas être totalement rééquilibrées isotopiquement.

Il semble par conséquent que la diffusion volumique contrôlée par la température n'est pas suffisante pour rééquilibrer un système isotopique dans le cas d'un système fermé. Cette constatation est bien mise en évidence par l'observation de zones de croissance multiples présentes au sein des cristaux de zircon. Ces minéraux, très réfractaires, vont se maintenir complètement (xénocristaux) ou en partie (cœur hérité) tout au long d'une histoire polymétamorphique subie par une roche donnée (e.g. Black et al., 1984 ; Gebauer et al., 1985 ; Copeland et al., 1988 ; Paterson et al., 1989 ; De Wolf et al., 1994 ; Bosch et al., 1996 ; Hoskin & Black, 2000). Les observations montrent que la répartition du Pb* dans les grains décrit rarement une fonction erreur (erf) qui serait attendue dans le cas où le comportement du Pb serait contrôlé par de la diffusion. Les zonations observées correspondent généralement à des périodes de croissance distinctes, montrant que les différences d'âges enregistrées par le cristal sont plutôt contrôlées par la recristallisation (Cocherie et al., 1997 ; Hawkins & Bowring, 1997). De plus, Gebauer & Grünenfelder (1976) montrent que des zircons ont été rééquilibré isotopiquement lors d'un métamorphisme dans le faciès schiste vert, alors que ce n'est pas le cas des zircons portés dans le faciès granulitique. Les observations pétrologiques montrent que dans le faciès schiste vert, des processus de déformation et d'infiltration de fluides ont permis une large recristallisation des zircons entraînant une expulsion du Pb*radiogénique incompatible.

Un des points communs aux différentes observations de terrain est que la déformation, la percolation de fluides et la recristallisation semblent jouer un rôle important dans le rajeunissement des âges (e.g. Vershure et al., 1980 ; Mørk & Means, 1986 ; Mørk et al., 1988 ; Inger & Cliff, 1994 ; Santos Zalduegui et al., 1995 ; Müller et al., 1999 ; Rubatto et al., 1999 ; Kühn et al., 2000 ; Liati et al., 2000 ; Chavagnac et al., 2001 ; Glodny et al., 2002 ; De Jong, 2003 ; Maurel et al., 2003).

Rôle de la déformation

La déformation va jouer un rôle très important au niveau des réajustements isotopiques à différents niveaux. Tout d'abord elle peut servir de catalyseur aux processus de diffusion en générant des dommages internes dans le réseau cristallin des minéraux, ce qui conduit à une diminution de la distance effective de diffusion. La réduction de la taille des grains aura également pour effet de favoriser la mobilité des éléments en augmentant les surfaces de grain

ce qui va promouvoir la diffusion intergranulaire. Un des effets les plus importants de la déformation sera qu'elle favorise les cinétiques de recristallisation (e.g. Walter & Wood, 1984 ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Rubie, 1990, 1998 ; Boundy et al., 1992 ; Straume & Austrheim, 1999 ; Engvick et al., 2001), et par conséquent permet le réajustement isotopique par redistribution des éléments entre les différents minéraux néoformés. Il existe des exemples où des zones ayant enregistré une forte déformation sont totalement remises à zéro alors que les unités voisines non déformées maintiennent leurs âges antérieurs (e.g. Inger & Cliff, 1994 ; Glodny et al., 1998). La déformation va également jouer un rôle en générant des chemins favorables à la circulation de fluides, et ce, à différentes échelles: de l'échelle du kilomètre par la formation de faille ou de zones de cisaillement, jusqu'à l'échelle du micron en générant des défauts dans la matrice des minéraux.

Rôle des fluides

La présence de fluides durant un événement métamorphique peut promouvoir la mobilité des éléments chimiques et en particulier des isotopes de différentes façons. Cette mobilité peut opérer au niveau de la diffusion volumique, de la diffusion intergranulaire, ou encore comme réservoir d'échange entre divers isotopes.

- Effet sur la diffusion volumique et la température de fermeture

La diffusivité intra-cristalline peut être plus grande de plusieurs ordres de magnitude en présence d'un fluide aqueux que dans un environnement anhydre (Freer, 1981 ; Farquhar et al., 1996). Des expériences en laboratoire ont démontré le rôle de l'eau dans les processus de diffusion (e.g. Gilotti & Yund, 1984). Si l'eau est présente, la plupart des éléments étudiés, en particulier Si, Al et O, se déplacent beaucoup plus vite. Dans l'albite cependant, la diffusion du K et Sr est indépendante de la pression de fluide (Gilotti & Casserly, 1994 ; Gilotti & Shanahan, 1997). Le concept de température de fermeture est considéré comme effectif dans des conditions sèches sans présence de fluides. Mais il est connu, sur la base de travaux expérimentaux, que le coefficient de diffusion D est toujours mesuré avec des traces d'eau présentes dans le système (Freer, 1981 ; Gilotti & Yund, 1984). Farquhar et al. (1996) rapportent des différences entre des T_f mesurées en conditions anhydres ou hydratées autour de 200°K, suggérant qu'un métamorphisme anhydre joue un rôle significatif dans la préservation des compositions isotopiques.

- Effet sur la mobilité des éléments et la recristallisation

La mobilité des ions dans un fluide est huit fois plus élevée que dans des structures silicatées anhydres (Ridley & Thompson, 1986). Walter et Wood (1984) suggèrent que durant le métamorphisme, la diffusion dans la roche sur une échelle variant de quelques millimètres au centimètre va opérer le long d'un film de fluide présent en bordure de grains. Ce mode de transport va être beaucoup plus efficace que la diffusion volumique ou la diffusion intergranulaire. Le taux absolu va dépendre de l'épaisseur du film de fluide.

Le fluide ne va pas seulement promouvoir la mobilité des éléments et permettre la redistribution de ceux-ci et leur rééquilibrage entre les différentes phases du système, mais va également avoir des effets sur la cinétique des réactions durant le métamorphisme (e.g. Rubie, 1986 ; Austrheim, 1986, 1990 ; Wayte et al., 1989 ; Pennacchioni, 1996 ; Zhang & Liou, 1997 ; Wain et al., 2001 ; John & Schenk, 2003). Il peut induire de la recristallisation statique, et a un effet de catalyseur sur les réactions dues à la réduction du degré de dépassement nécessaire à la nucléation de nouvelles phases (Ridley & Thompson, 1986). Il peut lui-même permettre des réactions minéralogiques nécessitant un apport d'H₂O ou de CO₂ qui seront associées à la libération et à la redistribution d'éléments et d'isotopes.

- Son rôle dans la diffusion intergranulaire

Un fluide mobile dans l'espace intergranulaire assure un remaniement efficace des isotopes diffusant en bordure de grain. Ce remaniement est nécessaire pour assurer une concentration nulle en bordure des grains, condition indispensable pour qu'un gradient chimique et isotopique existe et qu'il y ait un flux d'éléments. Si la concentration n'est pas nulle, la diffusion existe toujours, mais elle est beaucoup plus lente, et les isotopes hérités ne peuvent pas être complètement perdus (Villa, 1998).

- Son rôle en tant que réservoir infini

Le fluide va pouvoir agir en tant que partenaire d'échanges isotopiques avec les phases minérales. En fonction de la composition du fluide, la plupart des éléments peut être échangée entre un minéral et une phase fluide. Cependant, si par exemple le fluide ne contient pas suffisamment de Sr son rôle en tant que réservoir infini sera limité, ne permettant pas un

rééquilibrage isotopique efficace des minéraux. Dans ce cas, il pourra uniquement servir au transport des éléments et à leur redistribution entre les différentes phases ouvertes à l'échange, mais ce rôle est limité par le coefficient de partage pour un élément donné entre le fluide et les différentes phases minérales.

Conclusion

Il apparaît donc que la déformation et la percolation de fluide jouent un rôle dans le rééquilibrage isotopique en favorisant les recristallisations (e.g. Thöni & Jagoutz, 1992 ; 1993). Il est important de dissocier deux situations par rapport au comportement d'un système isotopique :

- 1) la situation où une roche enregistre un refroidissement, et où les systèmes isotopiques se ferment en fonction des T_f ou T_{app} comme cela a été discuté plus haut (§II.2.e).
- 2) la situation où une roche subit un réchauffement.

Dans le deuxième cas, il semble que le concept de T_f rebaptisé dans ces circonstances, concept de température d'ouverture ne soit pas applicable. Il a été démontré que souvent, la température seule ne permettait pas des rééquilibrages isotopiques complets, la diffusion volumique pure des isotopes n'étant pas efficace. Le rééquilibrage isotopique d'un système n'est donc possible que s'il y a une redistribution globale des éléments chimiques du système favorisée par la recristallisation, la déformation et la circulation de fluides. De plus, les cinétiques de réactions imposent un temps beaucoup trop long en terme géologique pour qu'une recristallisation totale soit possible quand seule la température intervient. La recristallisation et par conséquent le rééquilibrage isotopique d'un système est largement favorisé par la déformation et la présence de fluides. L'importance de la déformation et des fluides sur la recristallisation est bien illustrée par l'exemple des éclogites de Bergen et est discutée en détail dans le chapitre suivant.

II.3.c Autres cas de déséquilibre isotopiques

Héritages de compositions isotopiques précoces

Il a été montré dans la partie précédente (§ II.2.b) que la recristallisation peut être garante du rééquilibrage isotopique d'un système, tout du moins elle le favorise fortement. Cependant plusieurs études ont montré que même lors de processus de recristallisation, le comportement des systèmes isotopiques reste complexe. En effet, la redistribution des éléments lors de

processus de recristallisation est dépendante du type de réaction minéralogique impliquée. Ainsi, certaines phases minérales vont hériter de la composition isotopique des phases qui ont été détruites pour les former, et un déséquilibre isotopique sera enregistré entre les minéraux néoformés. Cette situation a été clairement mise en évidence dans le cadre de la méthode Sm/Nd. Le rapport Sm/Nd de minéraux secondaires peut être fortement influencé par la composition isotopique des phases originales qui ont été remplacées localement. Par exemple une amphibole formée par déstabilisation d'un grenat, montre un rapport Sm/Nd beaucoup plus fort que les omphacites et les épidotes de la même roche, alors que des amphiboles formées à partir de pyroxènes vont présenter un rapport Sm/Nd plus bas (e.g. Thöni & Jagoutz, 1992 ; Sassi et al., 2000). Mørk et Mearns (1986) ont étudié des gabbros présentant un degré variable d'éclogitisation. Ils montrent que les rapports isotopiques mesurés dans les différentes phases éclogitiques sont fortement fonction de l'histoire réactionnelle au cours du métamorphisme. Un protolithe gabbroïque est composé principalement de plagioclase et d'augite. A partir de ces deux phases, des grenats et omphacites, minéraux caractéristiques de l'assemblage éclogitique, vont cristalliser. Dans ce cas, Mørk et Mearns (1986) montrent que les omphacites vont hériter du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des augites, et les grenats du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des plagioclases (Figure I-15). Les augites et les omphacites ont un rapport Sm/Nd proche, par conséquent la composition isotopique en Sm/Nd des omphacites nouvellement formées sera similaire à celle des augites magmatiques. Par contre, les grenats qui fractionnent beaucoup le Nd par rapport au Sm en raison de leur plus forte affinité pour les terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères auront un rapport Sm/Nd beaucoup plus haut que les plagioclases magmatiques, mais hériteront de leur rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ bas (Figure I-15). D'un point de vue général, le fait que le grenat fractionne beaucoup le Nd par rapport au Sm, et que son rapport Sm/Nd est très différent des autres phases minérales, il apparaît que le grenat peut hériter de la signature isotopique en Nd de ses précurseurs faiblement radiogéniques comme les plagioclases et les amphiboles (e.g. Griffin & Brueckner, 1985 ; Duchêne, 1993 ; Günther & Jagoutz, 1994 ; Jagoutz, 1995 ; Schmädicke et al., 1995 ; Cliff et al., 1998). Ce phénomène conduit à l'obtention d'âges trop jeunes et sans signification géologique (âge apparent, Figure I-15), mais qui, si mal interprétés, peuvent être interprétés en tant qu'âges de refroidissement (Miller & Thöni, 1997). Dans des cas extrêmes, cet effet peut conduire à l'obtention d'isochrones à pentes négatives (« futurchrones ») entre des omphacites et des grenats (Jagoutz, 1995 ; Miller & Thöni, 1997 ; Luais et al., 2001).

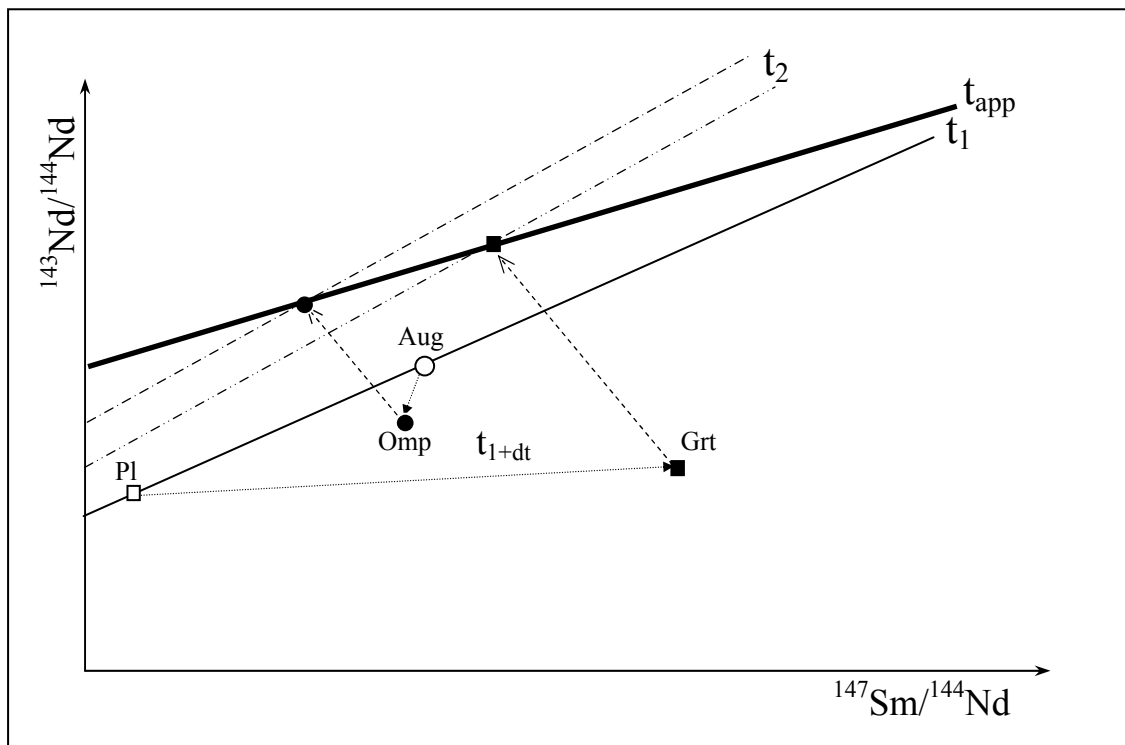


Figure I-15 : Diagramme isochrone Sm/Nd illustrant schématiquement l'héritage isotopique des phases minérales néoformées en fonction de leur précurseur magmatique lors de l'éclogitisation d'un gabbro (Pl - plagioclase; Grt - grenat; Aug, - augite; Omp - omphacite). t_1 correspond au début de l'éclogitisation, t_{1+dt} à la fin de l'éclogitisation quand le système se ferme à nouveau; t_2 à l'âge de l'éclogitisation et t_{app} est l'âge apparent donné par l'isochrone omp-grt. Il faut noter que ce modèle prédit l'obtention d'âges t_{app} futurs dans le cas où le déséquilibre initial est très prononcé. Modifié d'après Mørk & Mearns (1986).

Dans ce cas encore, la déformation et les fluides peuvent aider à corriger ces déséquilibres isotopiques en favorisant la mobilité des éléments à une plus grande échelle, ce qui permet une meilleure redistribution isotopique (Mørk & Mearns, 1986 ; Thöni, 2003). Il semble donc que la nature du protolithe ait un effet non négligeable sur le rééquilibrage isotopique à cause des phases présentes initialement et de l'histoire réactionnelle qui va en découler.

L'héritage de composition isotopique a également été observé dans le cas de fusion partielle (e.g. Hammouda et al., 1996 ; Tommasini & Davies, 1997). Dans l'exemple de Tommasini & Davies (1997), des batholithes granitiques de la Sierra Nevada ont été intrudés par des filons de trachyandésite, ce qui a provoqué la fusion partielle des granites. Les auteurs montrent dans ce cas que la composition isotopique des liquides magmatiques extraits lors de la fusion partielle est fonction des phases qui ont fondu entraînant un fort déséquilibre isotopique, et précisent que même à HT, le système n'a pas eu le temps de se rééquilibrer isotopiquement.

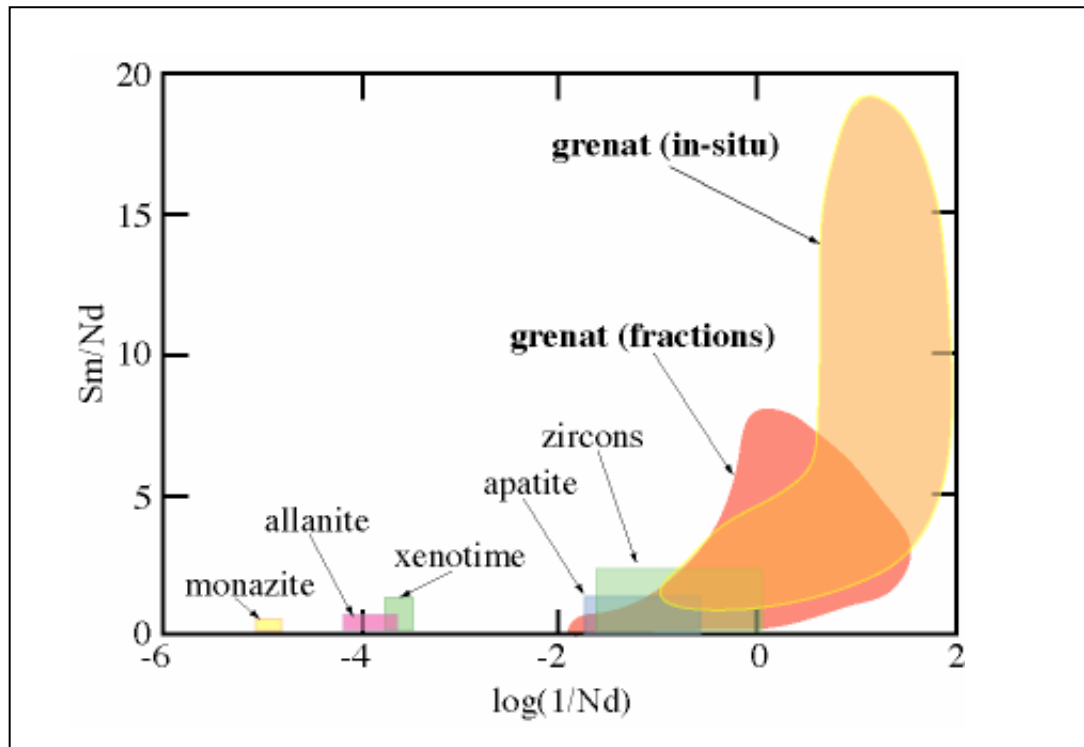


Figure I-16 : Diagramme Sm/Nd vs. Log(1/Nd) où sont représenté les champs monazite, allanite, xenotime, apatite, zircons, grenat - fractions (grenats analysés par les méthodes conventionnelles), grenat - in situ (grenats analysés par la méthode LA-ICPMS). D'après Prince et al. (2000).

La perturbation des rapports isotopiques liée à la présence d'inclusions héritées dans certaines phases minérales, et intégrées lors des mesures isotopiques de ces phases, concerne principalement les grenats et par conséquent les méthodes de datation basées sur leur étude (Sm/Nd, Lu/Hf et U/Pb). Ces effets ont d'abord été discutés théoriquement (e.g. Vance & O'Nions, 1990 ; Vance & Holland, 1993), avant qu'ils ne soient véritablement estimés par modélisation (Zhou & Hensen, 1995 ; Hensen & Zhou, 1995 ; DeWolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Luais et al., 2001). Certaines phases accessoires sont très riches en REEs (monazite, allanite-épidote, apatite, zircon, etc...) et sont fréquemment présentes en inclusions dans les grenats. La présence de ces inclusions va avoir pour effet de diminuer le rapport Sm/Nd apparent des grenats en apportant une forte composante Nd. Cet effet est particulièrement visible dans un diagramme Sm/Nd vs. Log(1/Nd) où sont compilés un grand nombre d'analyses de grenats et des analyses représentatives de ces phases accessoire (Figure I-16). Dans ce diagramme, on voit très bien qu'une majorité des grenats analysés présentent

une composition intermédiaire entre ces phases accessoires et ce que l'on peut estimer correspondre au pôle pur du grenat d'après des analyses in situ (Prince et al., 2000). Dans le cas où les grenats et ces phases accessoires sont cogénétiques, la présence de ces phases en inclusion dans les grenats n'altérera pas l'âge isochrone obtenu (Thöni, 2003), et ce d'autant plus, dans le cas où les phases en inclusion se caractérisent par une T_f inférieure à la T_f des grenats. Dans ce cas la T_f de ces phases sera contrôlée par celle des grenats qui auront un effet bouclier sur leur diffusion et leur rééquilibrage (e.g. Vance & Holland, 1993). Toutefois, la présence de ces phases en inclusion modifiera les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des grenats (Figure I-17).

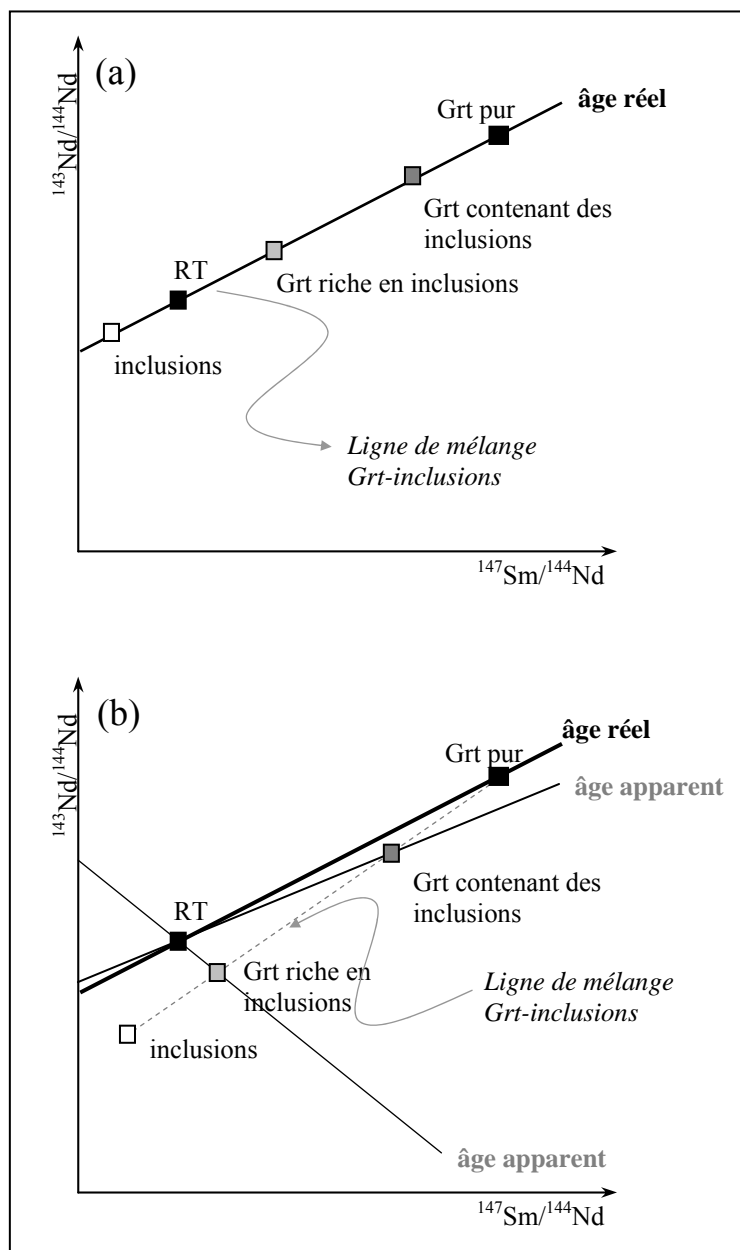


Figure I-17:
Diagrammes isochrones Sm/Nd schématiques montrant l'effet de la présence d'inclusions sur la composition isotopique des grenats (Grt). (a) Cas où les inclusions et les grenats sont cogénétiques, dans ce cas l'âge isochrone obtenu correspond bien à l'âge de cette paragenèse. (b) Cas où les inclusions sont héritées d'un protolithe ancien et où elles ne se sont pas rééquilibrées isotopiquement avec les grenats. Dans ce cas l'âge isochrone RT (roche totale)-Grt (avec des inclusions) est un âge apparent qui n'a pas de signification géologique, cet âge peut être négatif dans certains cas.

Le problème provient du fait que ces phases, notamment les zircons et les monazites, sont très réfractaires (Sevigny, 1993 ; Watt & Harley, 1993), et sont fréquemment héritées d'un protolithe plus ancien. De plus, de nombreuses études ont montré que les zircons peuvent préserver leur composition isotopique en U/Pb et Sm/Nd à des températures supérieures à 800°C (e.g. Mezger et al., 1992 ; Paterson et al., 1992 ; Hanchar & Miller, 1993), de même pour les monazites pour le Pb (e.g. DeWolf et al., 1993) et le Sm/Nd (températures >700°C ; Zhou & Hensen, 1995). Dans ce cas, les grenats néoformés et certaines des phases accessoires présentes n'auront pas le même rapport initial. Si ces phases sont présentes en inclusions dans

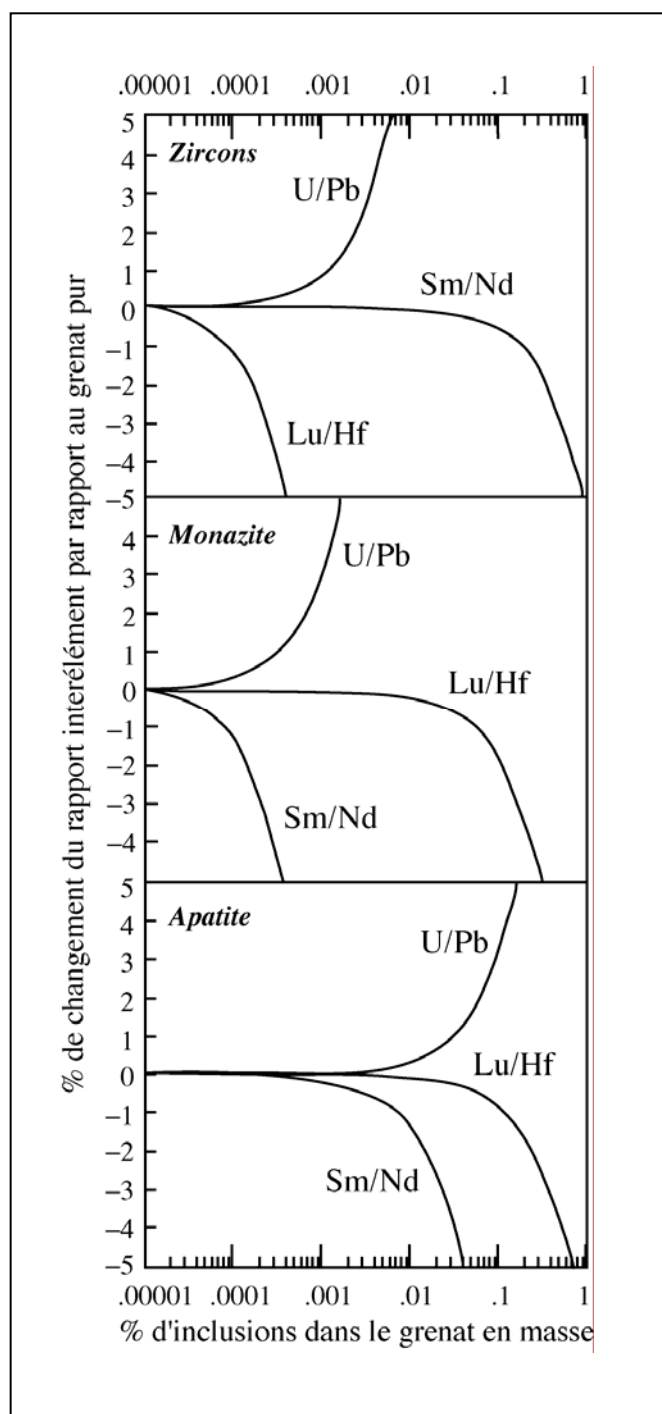


Figure I-18: Modélisation de l'effet de la présence de certains minéraux (zircon, monazite et apatite) en inclusion dans des grenats. Les variations des rapports interélémentaires (Lu/Hf, Sm/Nd et U/Pb) sont données en fonction du pourcentage en masse d'inclusion dans le grenat. (dans Scherer et al., 2000).

les grenats, elles vont fortement altérer le rapport isotopique en Nd de ceux-ci, et vont avoir tendance à le diminuer (le plus souvent caractérisées par un rapport Sm/Nd beaucoup plus bas que le grenat ; Figure I-17b). Zhou & Hensen (1995) ont montré que même une très faible quantité de monazite en inclusion pouvait changer drastiquement le rapport isotopique du Nd des grenats. Pour une participation de l'ordre de 0.001 à 0.01% de monazite en inclusion, le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ apparent des grenats analysés devient très proche de celui des monazites. Ils démontrent le même effet pour des inclusions de zircons, notamment dans le cas de datation U/Pb sur grenats (les zircon amenant une forte composante de Pb radiogénique). Ces effets ont également été démontrés par une approche de modélisation par Scherer et al. (2000) dans le cas des datations Sm/Nd. Ces auteurs montrent que la modification des rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurés est surtout importante dans le cas de participation d'inclusions de monazites et/ou d'apatites. Ils montrent également les répercussions qu'entraîne la présence de ces phases en inclusions dans les grenats, et particulièrement la présence de zircon sur les datations Lu/Hf (Figure I-18).

Le challenge analytique majeur que représente la présence de ces phases en inclusions dans les grenats est qu'à priori, même en effectuant un tri des plus méticuleux sous la loupe binoculaire pour s'affranchir des fractions de grenats contenant ces inclusions (travail qui peut se révéler fastidieux), il peut toujours rester des inclusions submicroscopiques de couleur claire ou même incolores qui ne pourront être détectées optiquement. Or même une très faible participation d'inclusion peut énormément affecter les rapports isotopiques mesurés pour les grenats. Une alternative qui a été proposée et testée à plusieurs reprises avec plus ou moins de succès est l'utilisation de lessivages chimiques spécifiques avant l'attaque des grenats, visant à éliminer chimiquement ces inclusions (e.g. Zhou & Hensen, 1995, DeWolf et al., 1996 ; Amato et al., 1999 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003). Des lessivages à haute température (entre 70 et 90°C) en milieu chlorhydrique peuvent se révéler relativement efficaces dans le cas des monazites ou des apatites qui sont des phosphates, tandis que les allanites et les zircons étant des silicates tout comme le grenat, il n'est pas possible de les éliminer sans affecter le grenat. Les lessivages en HCl n'entraînent pas de fractionnement du Sm par rapport au Nd dans les grenats (Zhou & Hensen, 1995 ; De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003), bien que ces lessivages effectués à HT dissolvent en partie les grenats (DeWolf, 1996 ; Scherer et al., 2000). D'autre part, Scherer et al. (2000) montrent que cette procédure amplifie l'effet des zircons sur les grenats dans le cas de datations Lu/Hf. En effet, les zircons ne sont pas du tout lessivés lors de ce traitement chimique alors qu'une partie des

grenats l'est. De plus, ces lessivages lessivent préférentiellement le Lu des grenats par rapport à l'Hf, ce qui fausse complètement les rapports Lu/Hf mesurés dans les grenats.

Malgré la possibilité d'éliminer les phases en inclusion dans les grenats grâce à des lessivages chimiques, il reste toutefois important de vérifier l'importance en quantité de ces inclusions. Des grenats présentant un rapport Sm/Nd bas et une forte concentration en Nd peuvent signaler la présence d'inclusions (Thöni, 2003), mais ce n'est pas vrai dans toutes les situations. De fortes concentrations en Nd ont également été corrélées à des influx de fluides (DeWolf et al. 1996 ; Becker, 1997). Multiplier les fractions de grenats lors de datations Sm/Nd par exemple, permet également de vérifier la participation de ces inclusions. Si des inclusions perturbent les rapports isotopiques des grenats, les différentes fractions seront dispersées dans un diagramme isochrone car il n'existe que très peu de chance pour que le mélange grenat-inclusions soit le même dans toutes les fractions. De la même façon, le fait que plusieurs datations Sm/Nd sur grenats soient reproductibles dans différentes roches ayant subi la même histoire thermique est un bon argument pour dire que l'influence des inclusions est négligeable.

III La géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

III.1 Présentation

III.1.a Schéma de désintégration du ^{40}K

La méthode de datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dérive de la méthode K/Ar basée sur la désintégration de l'isotope ^{40}K en ^{40}Ar . Le schéma de désintégration radioactive du ^{40}K est complexe comme le montre la figure I-19, mais peut être résumé en disant que le ^{40}K se désintègre en deux isotopes fils, le $^{40}\text{Ar}^*$ et le $^{40}\text{Ca}^*$. Pour des conditions aux limites précises, l'équation de désintégration peut donc être écrite comme suit :

$$(11) \quad ^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)$$

où $^{40}\text{Ar}^*$ et $^{40}\text{Ca}^*$ sont les produits de la désintégration in situ du ^{40}K , et λ est la constante de désintégration globale du ^{40}K . Soit λ_β la constante de désintégration de ^{40}K en $^{40}\text{Ca}^*$ et λ_ϵ la constante de désintégration de ^{40}K en $^{40}\text{Ar}^*$. Avec $\lambda = \lambda_\beta + \lambda_\epsilon$, l'équation 11 peut alors s'écrire :

$$(12) \quad ^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ar}^* (\lambda_\beta / \lambda_\epsilon) = ^{40}\text{K}(e^{(\lambda_\beta + \lambda_\epsilon)t} - 1)$$

soit

$$(13) \quad t = 1/\lambda \ln [1 + (\lambda/\lambda_\epsilon) (^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K})]$$

Les conditions aux limites utilisées pour arriver à cette équation sont:

- 1) Les termes λ_β et λ_ϵ sont des constantes.
- 2) La composition isotopique du potassium est identique quel que soit le système géologique considéré.
- 3) L'argon présent dans le système ne peut avoir que deux origines, radiogénique ou atmosphérique.
- 4) Le système est resté fermé vis-à-vis du potassium et de l'argon depuis l'événement géologique que l'on veut dater.
- 5) Aucun excès d'argon n'a été introduit dans le minéral, soit au moment de sa formation, soit lors d'un événement tardif. Ce qui signifie que l'argon initial est négligeable.

Concernant la condition 3), il est admis que de l'argon atmosphérique peut être absorbé en surface des cristaux et une correction atmosphérique est appliquée pour calculer l'âge.

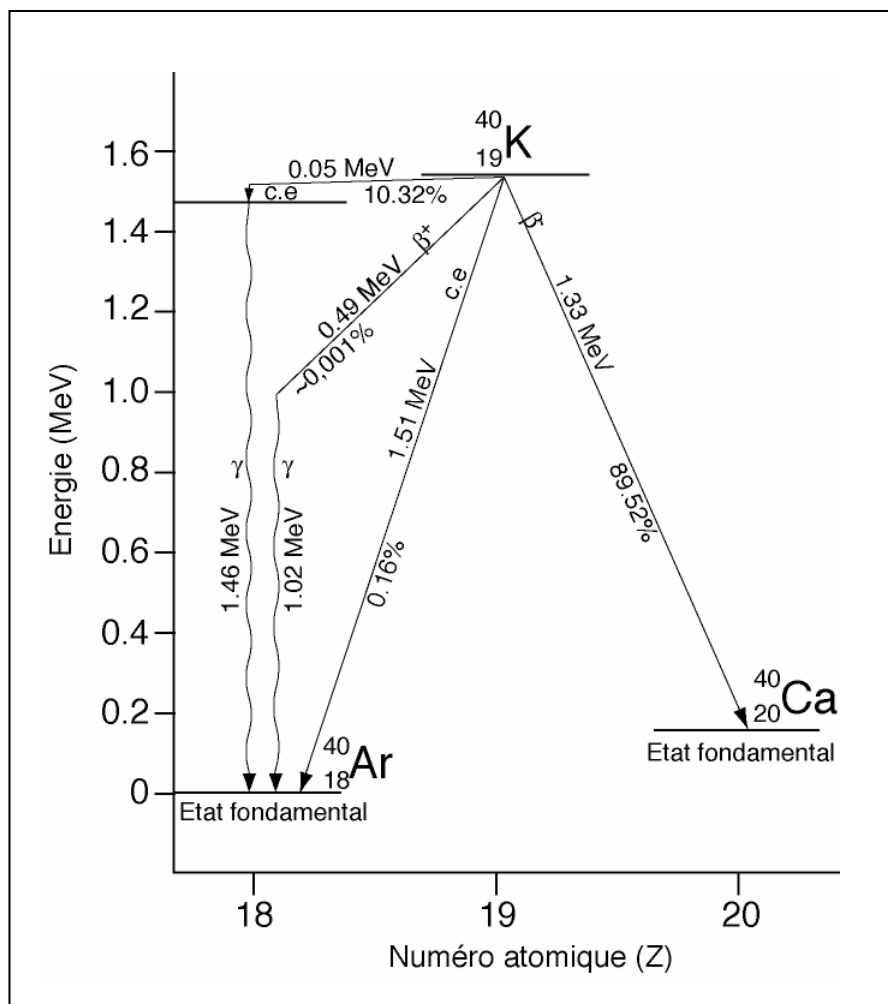


Figure I-19 : Schéma de désintégration du potassium 40 en argon 40 et calcium 40. c.e. - capture électronique.

III.1.b Principes de la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Cette méthode est basée sur la formation d'un isotope artificiel de l'argon, ^{39}Ar , formé par activation neutronique du ^{39}K . La quantité de ^{39}Ar étant proportionnelle à la quantité de K total ($^{40}\text{K}/^{39}\text{K}=\text{constante}$), une seule analyse par spectromètre de masse sera donc suffisante pour mesurer le rapport K/Ar d'un échantillon dérivé du rapport $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Le procédé consiste à placer les échantillons à analyser ainsi qu'un échantillon standard dont l'âge est connu dans un réacteur où ils sont irradiés par un flux de neutrons rapides (10^{13} - $10^{14}\text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$) pendant une durée dépendant de l'âge des échantillons. L'irradiation va alors permettre, en plus de réactions parasites, la formation de l'isotope artificiel de l'argon, ^{39}Ar selon la réaction: $^{39}\text{K}(\text{n,p})^{39}\text{Ar}$. Afin de calculer l'âge de l'échantillon à partir de la mesure du rapport $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ il est nécessaire de connaître le rendement de la réaction produisant ^{39}Ar . Ce rendement est obtenu à partir de l'échantillon standard et est donné par la relation :

$$(14) \quad ^{39}\text{Ar}_s = ^{39}\text{K}_s \Delta T \int \phi_E \sigma_E dE$$

Où $^{39}\text{Ar}_s$ est la quantité d'atomes d' ^{39}Ar produit dans l'échantillon standard ; $^{39}\text{K}_s$ est la quantité d'atomes de ^{39}K dans l'échantillon standard ; ϕ_E est le flux de neutron d'énergie E ; σ_E est la section efficace de capture de la réaction $^{39}\text{K} \rightarrow ^{39}\text{Ar}$; ΔT est la durée de l'irradiation. En combinant les équations (12) et (14) on aboutit à la relation :

$$(15) \quad (^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_s = (^{40}\text{K}/^{39}\text{K})_s (\lambda_e/\lambda) (1/\Delta T) \int (e^{\lambda_{ts}} - 1) / \int \phi_E \sigma_E dE$$

avec s pour standard et ts , l'âge du standard. L'expression est alors simplifiée par :

$$(16) \quad J = (^{39}\text{K}/^{40}\text{K})_s (\lambda/\lambda_e) \Delta T \int \phi_E \sigma_E dE$$

soit

$$(17) \quad J = (e^{\lambda_{ts}} - 1) / (^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_s$$

Comme le rapport $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ est constant dans la nature $((^{39}\text{K}/^{40}\text{K})_s = (^{39}\text{K}/^{40}\text{K})_i)$, pour tout échantillon i on peut écrire :

$$(18) \quad J = (e^{\lambda_{ti}} - 1) / (^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_i = (e^{\lambda_{ts}} - 1) / (^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_s$$

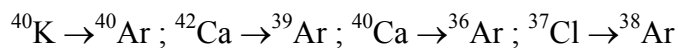
On en déduit que plus l'échantillon sera jeune, plus la durée d'irradiation devra être courte, soit J faible pour une meilleure précision de l'âge.

L'âge d'un échantillon sera alors donné par la relation:

$$(19) \quad T = (1/\lambda) \ln \left\{ 1 + [(^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_i / (^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_s] (e^{\lambda_{ts}} - 1) \right\}$$

Cette équation est valable seulement après correction de l'argon atmosphérique et des interférences de masses qui se produisent lors de l'irradiation. L'argon atmosphérique sera corrigé à partir de la mesure de l' ^{36}Ar au spectromètre de masse connaissant le rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ de l'argon atmosphérique.

Les réactions principales survenant durant l'irradiation sont:



De plus, de l' ^{37}Ar est produit par réaction sur le ^{40}Ca . L' ^{37}Ar est radioactif avec une période de 35.1 jours. Pour s'affranchir de ces réactions, on irradie régulièrement des sels de calcium et de potassium qui permettent de définir le rendement de ces réactions et ainsi d'obtenir trois paramètres de correction :

$$a = ^{39}\text{Ar}_{\text{Ca}} / ^{37}\text{Ar}_0$$

$$b = ^{36}\text{Ar}_{\text{Ca}} / ^{37}\text{Ar}_0 = [^{36}\text{Ar} - (^{40}\text{Ar}/295.5)] / ^{37}\text{Ar}_0$$

$$c = ^{40}\text{Ar}_{\text{K}} / ^{39}\text{Ar}_{\text{K}} = ^{40}\text{Ar} - [(^{36}\text{Ar} \cdot 295.5)] / ^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$$

avec $^{37}\text{Ar}_0$, la quantité d' ^{37}Ar corrigé de sa désintégration naturelle.

Finalement, les masses corrigées des interférences et de l'argon atmosphérique s'expriment par les relations :

$$^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{mesuré}} - (^{39}\text{Ar}_{\text{K}} \cdot c) - ^{36}\text{Ar}_{\text{at}} \cdot 295.5$$

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{Ar}_{\text{mesuré}} - (^{37}\text{Ar}_{0,a})$$

III.1.c Les intérêts de cette méthode

Un des principaux intérêts de la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ par rapport à la méthode K/Ar est que les conditions analytiques permettent de dégazer progressivement un échantillon par paliers de température conduisant à l'obtention de spectres d'âges. Dans les premiers temps de l'application de cette méthode, l'énorme intérêt reconnu à cette méthode était que les spectres d'âges ainsi obtenus étaient censés refléter la distribution de l'argon dans les minéraux et par conséquent devaient fournir des indications importantes pour l'interprétation des âges obtenus. Par exemple des spectres d'âges homogènes formant un plateau régulier sont en général interprétés comme reflétant une distribution homogène de l'argon au sein des grains. A l'opposé, des spectres discordants sont le signe d'une distribution complexe de l'argon dans les minéraux en raison de divers processus ayant perturbé le système comme des pertes d'argon, l'incorporation d'excès d'argon, des recristallisations, de la déformation, un mélange de phases etc... Ainsi, il était supposé que les spectres d'âge discordants devaient refléter des gradients de concentration de l'argon dans les minéraux. Cette distribution de l'argon dans les grains étant le résultat de perte progressive d'argon par diffusion volumique. Les spectres étaient alors modélisés par les lois de diffusion volumique (§ II.2.b) pour extraire l'histoire thermique des roches (Turner, 1968). Les expériences de dégazage progressif de l'argon sous vide ont alors été utilisées pour déduire les paramètres de diffusion de l'argon dans les minéraux (Harrison & McDougall, 1980 ; Berger & York, 1981 ; Monié, 1984 ; Lovera et al., 1989, 1991, 1997 ; Harrison et al., 1991). Cependant il est apparu que le processus de dégazage de l'argon sous vide ne suivait pas les lois de diffusion volumique de Fick. En effet, une des conditions nécessaires à l'application des lois de diffusion est que le minéral étudié doit être stable. Or, il a été démontré que pour les minéraux hydratés comme les amphiboles et les micas, cette condition n'était pas respectée à cause de processus de déshydroxylation intervenant à basse température (Gaber et al., 1988 ; Lee et al., 1991 ; Wartho et al., 1991 ; Lee, 1993 ; Sletten & Onstott, 1998). Dans le cas des muscovites, Sletten & Onstott (1998) montrent que le processus d'extraction de l'argon sous vide par paliers de température est très différent des processus de diffusion observés dans la nature. Les phénomènes de déshydroxylation et de délamination entraînent un dégazage simultané du cœur et de la bordure des grains à des températures inférieures à 900°C. Aux températures supérieures, la perte d'argon par diffusion de fines lamelles de muscovite déshydroxylées va continuer

d'homogénéiser les gradients de concentrations en Ar*. Finalement la fusion incongruente des muscovites déshydroxylées entre 1050°C et 1150°C, va libérer l'argon résiduel dans le cas où les grains étaient suffisamment gros pour en contenir encore. De même, ils montrent que lors d'un chauffage isotherme la libération de l'argon va s'approcher de la diffusion volumique, mais dans ce cas un fractionnement entre les isotopes ^{39}Ar et ^{40}Ar est observé, conduisant à l'obtention d'âges géologiquement faux. L'implication de ces observations est que la méthode de dégazage par palier de température ne permet pas d'extraire d'information sur des gradients de concentration en Ar* dans les minéraux étudiés. De plus l'extraction de l'argon par palier de température aura pour effet d'homogénéiser les gradients, ce qui sous entend que des spectres plats ne sont pas forcément le signe d'une répartition homogène de l'argon radiogénique. Par conséquent il est important de pouvoir contraindre ces âges plateaux par d'autres observations et en multipliant les analyses sur un même échantillon et des échantillons d'histoire pression température similaire. C'est dans cette optique que la méthode de datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en fusion ponctuelle par sonde laser a été mise au point et se révèle extrêmement puissante pour l'interprétation de données géochronologiques $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Cette méthode avec une résolution spatiale de l'ordre de 50 microns permet d'obtenir une image plus concrète de la distribution de l'argon dans les minéraux.

III.2 Le comportement de l'argon dans les micas blancs

III.2.a La diffusion de l'argon dans les muscovites

Il n'existe qu'une seule expérience sur la diffusion de l'argon dans les muscovites, effectuée par Robbins (1972) qui a induit des pertes d'argon dans des micas blancs par expériences hydrothermales. Robbins montre une forte anisotropie de la diffusion qui se fait principalement le long de l'axe c, et en déduit qu'une géométrie planaire est bien adaptée pour décrire la diffusion dans les muscovites. De ses expériences, il déduit une énergie d'activation E de 40kcalmol^{-1} , et un facteur fréquentiel D_0 de $6.03 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (ou $1.38 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ pour un cylindre). Cependant ses résultats sont biaisés par le fait qu'il a utilisé un mélangeur pour réduire la taille des grains, qui a entraîné la création de nombreux défauts intragranulaires. De plus, lors d'expériences hydrothermales il faut s'attendre à ce que des processus de recristallisation et de dissolution surviennent (Harrison & McDougall, 1981 ; Harrison et al.,

1985 ; Villa & Puxeddu, 1994). Ces différents biais vont avoir pour effet d'accélérer la perte d'argon et par conséquent d'augmenter virtuellement la diffusion.

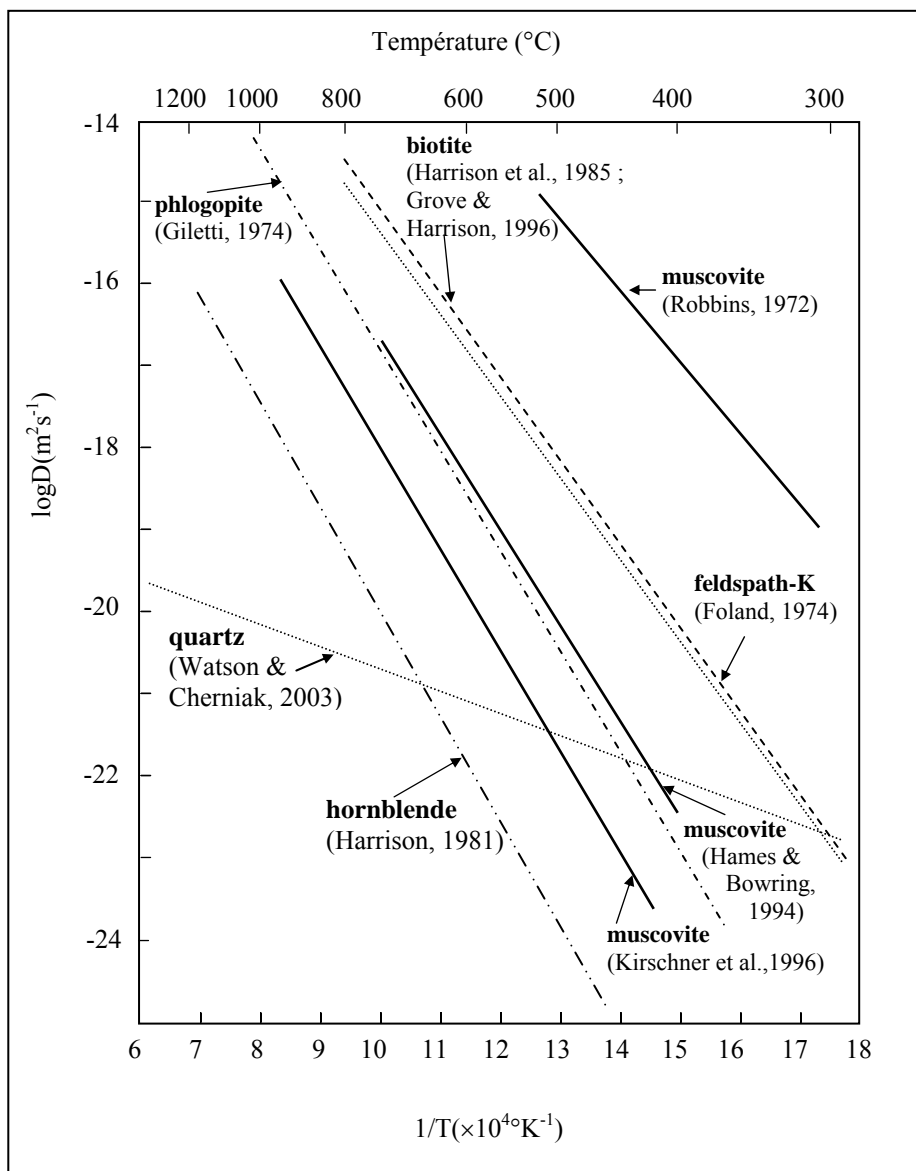


Figure I-20 : Diagramme d'Arrhenius résumant les données de diffusion de l'argon dans différents silicates.

Hames & Bowring (1994) réévaluent les données de Robbins (1972) sur la base d'observations naturelles. Les données de ces derniers montrent clairement que la géométrie cylindrique est plus appropriée pour les micas. Leurs données en analyses ponctuelles montrent une variation du centre vers toutes les bordures perpendiculairement à l'axe c, mais ne mettent pas en évidence d'anisotropie selon l'axe c. Ils concluent aussi que la taille de grain physique des muscovites correspond à la distance effective de diffusion, et préfèrent une diffusivité plus basse pour les micas en accord avec des données empiriques ($E = 52 \text{kcal mol}^{-1}$).

¹; $D_0 = 0.04 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Pour ces paramètres de diffusion, une température de fermeture de $350 \pm 50^\circ \text{C}$ est prévue pour des muscovites de 500 microns et un taux de refroidissement entre 1 et $50^\circ \text{C Ma}^{-1}$. Cependant plusieurs études montrent que dans les deux cas, la diffusion est surestimée et que la température de fermeture doit être plus élevée ($>400^\circ \text{C}$) que ce qui est prévu sur la base de ces données expérimentales (e.g. Von Blanckenburg et al., 1989 ; Hammerschmidt & Frank, 1991 ; Kirschner et al., 1996 ; Dunlap, 1997). Kirschner et al. (1996) suggèrent que des valeurs de $E = 55\text{-}58 \text{ Kcal mol}^{-1}$ et $D_0 = 0.02\text{-}0.024 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sont plus proches des observations naturelles. La figure I-20 regroupe différentes données de diffusion de l'argon obtenues pour différents minéraux. Ces données prévoient la séquence de fermeture du système argon suivante : $T_f \text{ Amphibole} > T_f \text{ Muscovite} > T_f \text{ Phlogopite} > T_f \text{ Feldspath potassique} > T_f \text{ Biotite} > T_f \text{ Quartz}$.

La dimension effective de diffusion dans les micas est sujette à débat et il existe deux écoles : celle qui considère que cette distance est équivalente à la taille physique des grains (Hames & Hodges, 1993 ; Hodges et al., 1994 ; Hames & Bowring, 1994) et celle qui considère qu'elle est légèrement inférieure, mais proche (Harrison et al., 1985 ; Wright et al., 1991). Cependant les différentes observations peuvent être biaisées par le fait que des défauts dans la matrice des grains peuvent segmenter les grains en plusieurs domaines de façon imperceptible (Lee, 1995). Il semble donc que seulement les cristaux parfaits aient une distance de diffusion effective égale à celle des grains (Dunlap, 1997).

III.2.b Effet de la composition sur la rétention de l'argon

Les micas présentent une anisotropie prononcée pour la diffusion de l'argon et de l'oxygène, celle-ci étant plus rapide dans la région interfoliaire (Giletti, 1974 ; Phillips & Onstott, 1988 ; Onstott et al., 1991 ; Fortier & Giletti, 1991 ; Hames & Bowring, 1994). Cette anisotropie reflète la faiblesse relative de la liaison K-O qui est mise en évidence par la présence de plans de clivage à ce niveau. De plus les forces de liaisons K-O sont probablement un facteur important influençant les processus de diffusion, étant donné que collectivement, les plans basaux offrent un chemin de moindre résistance à la diffusion (Lasaga, 1981). Dahl (1996), montre ainsi que cette force de liaison ionique est plus faible dans les biotites que dans les muscovites, ce qui implique des processus de diffusion favorisés dans les biotites et donc des températures de fermeture plus basses. Il montre également l'effet de la composition sur ces forces de liaison ioniques. Par exemple des biotites présentant une forte substitution de H par F, O ou Cl ont une force de liaison ionique K-O plus grande. De même, des phengites riches

en Mg (0.80Å dans un site de coordination 6) seront plus résistantes aux pertes d'argon que celles riches en Fe (0.86Å) car le réseau sera plus compact (Monié, 1985 ; Scaillet et al., 1992). L'effet des variations du rapport Fe/Mg a également été démontré dans les biotites sur la base d'observations de terrain (Cheilletz et al., 1993) et d'expériences hydrothermales (Harrison et al., 1985). De ces observations, Dahl (1996) introduit le concept de porosité ionique pour montrer l'effet de la composition des minéraux sur leurs paramètres de diffusion. La porosité ionique, nommée Z , correspond au rapport du volume cristallin sur le volume atomique, c'est-à-dire qu'il définit la proportion d'espace libre dans un minéral. Plus la porosité ionique d'un minéral sera grande plus la diffusion sera facilitée. Ainsi les biotites ont une plus grande porosité ionique que les muscovites. En vue de l'importance des forces de liaison ioniques K-O sur les processus de diffusion, Dahl suggère que la pression peut avoir un effet non négligeable sur les T_f dans le cas des micas, la pression tendant à réduire Z . L'effet de la pression sur les T_f avait déjà été suggéré par Monié (1985 ; 1990) pour expliquer une résistance aux pertes d'argon apparemment plus grande pour les phengites de haute pression. Il apparaît donc que les températures de fermeture seront fortement dépendantes de la composition chimiques des minéraux, mais que la pression doit également avoir un effet non négligeable.

III.2.c Les pertes d'argon, rajeunissement des âges

Lors d'une crise thermique, un des processus à l'origine du rajeunissement d'âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, est la perte d'argon radiogénique induite par diffusion volumique qui se manifeste par un gradient concentrique d'âges en analyse ponctuelle (Hames & Hodges, 1993). Toutefois, plusieurs études montrent que si les pertes d'argon sont uniquement contrôlées par la diffusion volumique, le rajeunissement sera incomplet car le temps nécessaire à un rééquilibrage total est souvent beaucoup plus long que la durée de la crise thermique (Lo & Onstott, 1995 ; Hames & Cheney, 1997). Ainsi la taille des grains apparaît comme un paramètre déterminant vis à vis du taux de rajeunissement d'une population de micas dans une roche. Tout comme pour les systèmes Rb/Sr et Sm/Nd, il existe de nombreux exemples dans la littérature montrant que des minéraux hérités d'une ancienne paragenèse ou d'un protolithe ancien vont préserver plus ou moins partiellement leurs âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ même lors d'événements métamorphiques dans des conditions de température supérieures aux T_f (e.g. Vershure et al., 1980 ; Chopin & Maluski, 1980 ; Chopin & Monié, 1984 ; Monié 1990 ; Agard et al., 2002 ; Maurel et al., 2003 ; De Jong, 2003). Comme pour les autres systèmes

géochronologiques, une forte corrélation entre déformation, recristallisation et rajeunissement des âges a été observée (Wijbrans & McDouall, 1986 ; Hammerschmidt & Frank, 1991 ; Phillips, 1991 ; Scaillet, 1992 ; Hames & Cheney, 1997). De plus, des études ont montré que le système $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ pouvait être remis à zéro même pour des températures inférieures aux T_f lors d'événements métamorphiques associés à de la déformation (e.g. Costa & Maluski, 1988 ; Kelley, 1988 ; Goodwin & Renne ; West & Lux, 1993 ; Scheuber et al., 1995 ; Kirschner et al., 1996 ; Reddy & Potts, 1999). La déformation plastique caractérisée par des processus de dislocation-recristallisation va avoir un rôle important sur le réajustement isotopique. Les processus liés à la dissolution-recristallisation vont permettre une réouverture efficace du système chimique favorisant les échanges chimiques/isotopiques. La dislocation va entraîner une migration des joints de grains, et segmenter les grains en générant des défauts dans la structure cristalline. Dunlap & Kronenberg (2001) ont mené des expériences de déformation sur des micas pour évaluer en quoi la déformation favorisait le rajeunissement des âges argon. Ils montrent que la déformation cassante n'aura pas d'effet direct sur l'âge mesuré (dans le cas où la déformation est associée à une élévation de température importante, la déformation, en réduisant la taille des grains, aura indirectement un effet sur la diffusion volumique) ; alors que les expériences de déformation plastique sur muscovite laissent supposer un rôle de celle-ci sur le rajeunissement des âges par processus de dissolution-recristallisation. Kramar et al. (2001) ont mis en évidence par ablation laser in situ sur des muscovites, que les âges les plus jeunes étaient localisés le long de défauts parallèles à l'axe c alors que les zones ayant subi le moins de déformation préservent leurs âges anciens. Ils explicitent ce phénomène par le fait que l' ^{40}Ar a un rayon ionique significativement plus grand que celui du ^{40}K , et que, par conséquent, il aura une énergie potentielle plus grande dans les sites normalement occupés par le K. Dans ces conditions l' ^{40}Ar va migrer vers des sites cristallographiques de plus basse énergie potentielle (Hames & Bowring, 1994). Ce phénomène est favorisé par le fait que l'argon, en tant que gaz rare, est inerte et non lié, au contraire du K. Des défauts structuraux comme les dislocations apparaissant dans les muscovites déformées offrent de tels sites cristallographiques (Mares & Kronenberg, 1993). D_o et E sont donc plus bas dans les zones déformées, ce qui a pour effet de créer des chemins en faveur de la diffusion même sous les T_f . Ce processus a été décrit par Lee (1995) sous le terme de « *diffusion multipath* » (diffusion multi-chemin) et permet d'expliquer des répartitions complexes d'âges au sein des minéraux. En application de ces principes, la plupart des auteurs suggèrent donc qu'un événement de déformation pourra être daté par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ même si celui-ci se produit sous la T_f du système. Dans ce cas, la perte

d'argon est contrôlées par la déformation et non par un processus de diffusion thermiquement activée.

III.2.d Synthèse

De ces observations, il apparaît donc qu'une distribution hétérogène d'âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dans un minéral peut être le résultat de différents facteurs :

- 1- Influence du taux de refroidissement, si celui-ci est faible une zonation des âges entre le cœur et la bordure des grains peut être observée.
- 2- Variation de la composition locale du minéral, ou polytypisme ou inclusions, qui contrôle la rétention et la diffusion de l'argon par la porosité ionique et donc variation locale de la T_f .
- 3- Contrôle microstructural par la déformation qui crée une diffusion de type multi-chemin en générant des zones de défaut avec une porosité ionique plus grande selon lesquelles l'argon va migrer.
- 4- Recristallisation partielle ou surcroissances cristallines en bordure de grain durant un événement métamorphique.

Un autre facteur qui va faire l'objet de la partie suivante est :

- 5- Incorporation hétérogène d'excès d'argon

En effet, une des conditions aux limites nécessaires à la formulation de l'équation (12) permettant de calculer un âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ était : « *Aucun excès d'argon n'a été introduit dans le minéral, soit au moment de sa formation, soit lors d'un événement tardif. Ce qui signifie que l'argon initial est négligeable.* ».

III.3 L'excès d'argon

III.3.a Qu'est ce qu'un excès d'argon ?

Contrairement aux autres chronomètres comme le Rb/Sr et Sm/Nd qui utilisent le rapport initial en produit radiogénique ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ et $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$) pour calculer un âge, les méthodes K/Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se basent sur l'hypothèse qu'initialement les échantillons ne contiennent pas d'Ar* radiogénique. L'argon se trouve dans toutes les roches à l'état de trace, c'est pourquoi il est ignoré dans les calculs d'âges. De plus lors d'une recristallisation ou d'un événement thermique, on admet que l'argon radiogénique va s'échapper par diffusion des

minéraux lors de la réouverture du système, laissant les minéraux dépourvus de tout argon radiogénique préalablement accumulé. L'argon radiogénique ainsi libéré est supposé entrer dans un réservoir infini, des fluides par exemple, qui va extraire cet argon du système. En ce sens, on nomme excès d'argon un surplus d' $^{40}\text{Ar}^*$ par rapport à la décroissance du ^{40}K dans un minéral donné. La contribution d'une faible proportion d'argon en excès peut être corrigée en faisant l'hypothèse que son rapport initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ était de 295.5 (Steiger & Jäger, 1977) qui est le rapport de l'argon atmosphérique, ou celui des fluides de surface. Cependant cette valeur n'est pas représentative des fluides métamorphiques pour lesquels il a été montré qu'ils pouvaient contenir de l'argon radiogénique, donc de l'excès d'argon. Cette correction a été employée avec succès avec l'utilisation des diagrammes isochrones, cependant, plus l'excès est grand, plus il est difficile de mesurer le pic de ^{36}Ar (Arnaud & Kelley, 1995). De plus cette correction n'est possible que si l'excès est distribué de façon homogène. Si l'excès est distribué de façon hétérogène dans un grain, l'ensemble des points n'est pas aligné sur une isochrone (chaque point se rapportant à un rapport initial distinct ; Wijbrans et al., 1990 ; Cumbest et al., 1994 ; Reddy et al., 1997). Dans le cas où l'excès d'argon est localisé dans des sites particuliers, comme des inclusions fluides par exemple, la spécificité du dégazage par paliers de température permet d'avoir un premier diagnostic sur la présence d'excès. Au cours du dégazage progressif, différentes phases porteuses d'une quantité plus ou moins importante d'excès d'argon vont dégazer à différents moments en fonction de leur température de déstabilisation (Belluso et al., 2000). Les spectres en U sont souvent la preuve d'un excès d'argon, et sont interprétés par décrépitation à BT des inclusions fluides contenant de l' Ar^* et dégazage à HT d'excès d'argon localisé dans des sous-grains ou dans des inclusions solides (Zeitler & FitzGerald, 1986 ; Foster et al., 1990 ; Harrison et al., 1994). La décrépitation des fluides peut être suivie expérimentalement par le dégazage du ^{38}Ar provenant d'une réaction nucléaire sur le chlore, dans le cas où ces fluides contiennent du chlore. Cependant il a été montré que des spectres apparemment non perturbés peuvent cacher un excès d'argon (Pankhurst et al., 1973 ; Roddick et al., 1980 ; Foland, 1983 ; McDougall & Harrison, 1988 ; Li et al., 1994 ; Ruffet et al. 1995 ; Boundy et al., 1997a). L'établissement d'isochrones peut être également un bon moyen de tester l'existence d'argon en excès, en mettant en évidence un rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ initial supérieur à la valeur de 295.5 de l'air. Mais encore une fois, il a été montré que dans certains cas, ce critère n'était pas suffisant pour révéler cet excès d'argon (Sherlock & Arnaud, 1999). Par conséquent la forme des spectres et les diagrammes isochrones ne sont pas toujours des critères suffisants pour valider la signification d'un âge. Ainsi, Li et al (1994) ont clairement démontré la présence d'argon en excès dans des

phengites des éclogites du Dabie Shan en couplant des datations $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ avec d'autres analyses géochronologiques, alors que les datations $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ fournissaient apparemment des spectres de qualité. Il apparaît donc particulièrement critique de confronter un âge obtenu par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ avec d'autres données géochronologiques, ou d'autres observations de terrain pour valider son interprétation. Ainsi il existe de nombreux exemples d'excès d'argon particulièrement dans le cas des roches de haute pression. (e.g. Dallmeyer et al. (1990) – Schistes bleus et éclogites du Spitsbergen ; Tonarini et al. (1993) – éclogites d'Himalaya ; Li et al. (1994) – éclogites du Dabie Shan ; Inger et al. (1996) - éclogites de Sesia Lanzo dans les Alpes ; Boundy et al. (1997a) – éclogites de l'arc de Bergen ; Bröcker & Franz (1998) - éclogites de Tinos dans les Cyclades ; Sherlock et al. (1999) - Schistes bleus de Turquie ; Tilton et al. (1991), Arnaud & Kelley (1995) et Gebauer et al. (1997) - éclogites de Dora Maira ; El-Shazly e al. (2001) - éclogites d'Oman).

III.3.b Les différents types d'excès d'argon

Il existe plusieurs types d'excès d'argon :

- 1- le premier type correspond à de l'argon en excès hérité du système, dans le cas d'un fonctionnement en système fermé. Dans ce cas, l'argon radiogénique issu de la désintégration du K dans les minéraux préexistants n'a pas été évacué du système au moment de la recristallisation de nouvelles phases minérales durant un événement métamorphique.
- 2- le deuxième type correspond à un excès d'argon qui a été introduit dans le système (fonctionnement en système ouvert), soit au moment de la cristallisation des minéraux soit plus tardivement. Dans le premier cas, l'excès d'argon sera mis en évidence en analyse ponctuelle par un gradient d'âge diminuant en bordure et dû à une perte d'argon par diffusion volumique (Phillips & Onstott, 1988 ; Scaillet, 1996 ; Boundy et al., 1997a). Dans le deuxième cas, l'excès d'argon sera illustré par un gradient d'âge inverse, plus vieux en bordure, en analyse ponctuelle (Reddy et al., 1996). Dans ce cas encore, il a été montré que l'excès était soit incorporé au réseau de façon homogène par diffusion volumique (Reddy et al., 1996), soit localisé dans des défauts cristallins et réparti de façon hétérogène (Maluski et al., 1990 ; Stöckert et al., 1986). Dans les deux cas cependant l'incorporation d'excès d'argon est facilitée par la déformation.

III.3.c Interprétation géochimique des excès d'argon

L'argon étant un gaz inerte présent à l'état de trace dans les objets géologiques, il est donc intéressant en première approximation, de discuter de sa distribution entre les phases en terme de solubilité (Kelley, 2002).

La solubilité de l'argon dans les fluides

La concentration de l'argon dans les eaux de surface est contrôlée par l'équilibre entre ces eaux et l'atmosphère. En profondeur, les fluides sont autant, voire plus concentrés en argon (e.g. Kelley et al., 1986 ; Turner & Bannon, 1992 ; Kendrick et al., 2001a,b). La solubilité de l'argon peut s'exprimer en ppm d'argon dans une phase à l'équilibre avec une pression de 1 bar d'argon. La solubilité de l'argon dans l'eau est fonction de la température (Figure I-21 ; Weiss, 1970 ; Crovetto et al., 1982), mais il ne s'agit pas d'une relation linéaire. Il existe une température critique en dessous et au dessus de laquelle la solubilité de l'argon dans l'eau augmente. De plus la solubilité de l'argon diminue avec la salinité de l'eau (concentration en NaCl ; Figure I-21 ; Smith & Kennedy, 1983). En profondeur, les fluides sont de plus en plus enrichis en ^{40}Ar , enrichissement dû à l'incorporation de l' Ar^* produit par le K contenu dans les roches.

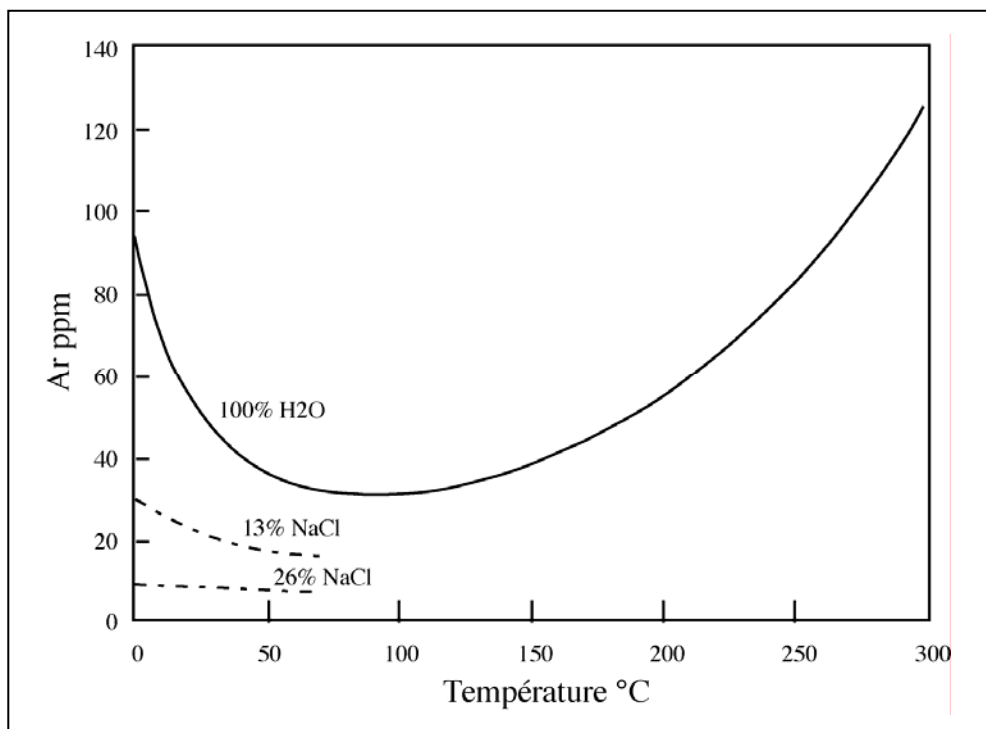


Figure I-21: Variation de la solubilité de l'argon dans l'eau en équilibre avec une pression de 1 bar d'argon (en ppm) en fonction de la température et de la salinité. Données pour l'eau pure de Crovetto et al. (1982), pour l'eau salée de Smith & Kennedy (1983).

La solubilité de l'argon dans les minéraux

La solubilité de l'argon dans les minéraux hydratés n'est pas connue. Les expériences qui ont tenté de la mesurer ont été confrontées à de nombreux artefacts : absorption de l'argon en surface des grains ou dans les cracks, ou problèmes spécifiques aux expériences hydrothermales (Harrison & McDougall, 1981 ; Onstott et al., 1991 ; Roselieb et al., 1999). Elle a été mesurée pour certains silicates (Roselieb et al., 1999 ; Brooker et al., 1998 ; Watson & Cherniak, 2003) et est beaucoup plus faible que dans les fluides (Figure I-22). Cependant elle doit être fortement contrôlée par la composition chimique comme c'est le cas de la diffusion (Dahl, 1996), car la composition chimique contrôle la porosité ionique. Plus un minéral aura une porosité ionique grande, plus il aura la capacité d'incorporer de l'argon radiogénique en excès. Ce principe revient à raisonner en terme de coefficient de partage entre les différentes phases. Dans un système roche, si de l'argon en excès est introduit, l'excès d'argon sera réparti entre les différentes phases du système en fonction du coefficient de partage de l'argon entre les différentes phases. Ainsi, par exemple, dans une roche contenant des biotites et des muscovites, l'excès d'argon sera localisé préférentiellement dans les biotites qui ont une porosité ionique plus grande (Dahl, 1996). Sherlock & Kelley (2002) ont estimé de façon qualitative la solubilité relative de l'argon dans les différentes phases composant un schiste bleu. D'après leurs observations, ils proposent la séquence suivante : solubilité dans la phengite > solubilité dans le quartz > solubilité dans le glaucophane > solubilité dans le grenat. Cette séquence permet de prévoir quelle phase minérale va concentrer majoritairement les excès d'argon.

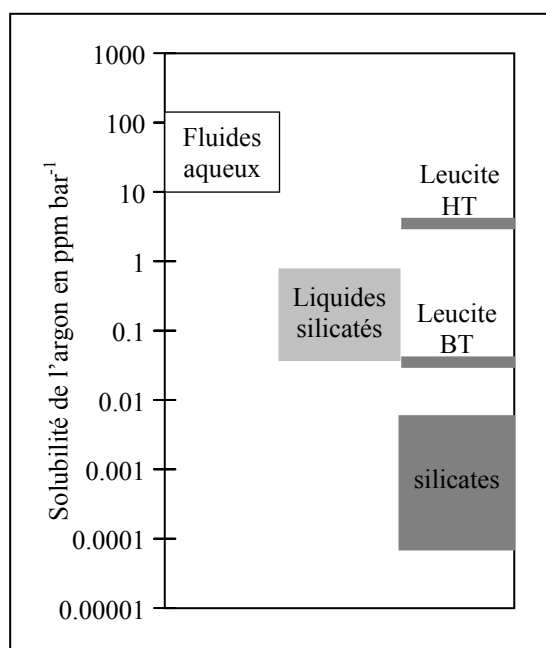


Figure I-22: solubilité de l'argon dans les fluides aqueux, les liquides silicatés et les minéraux silicatés. Le champ des fluides aqueux regroupe les valeurs de solubilité à HT et BT et pour des salinités variables (Crovetto et al., 1982; Smith & Kennedy, 1983). La solubilité de l'argon dans la leucite est donnée à part car elle présente une très forte solubilité pour l'argon en raison de sa structure particulière (Wartho & Kelley, non publié). Le champ « silicates » regroupe des valeurs de solubilité obtenues pour des plagioclases (Wartho & Kelley, non publié), des feldspaths potassiques (Wartho et al., 1999); des fluorophlogopites (Roselieb et al., 1999); des olivines et clinopyroxènes (Brooker et al., 1998); du quartz (Watson & Cherniak., 2003).

Le rôle des fluides

Il semble donc, étant donné la plus forte solubilité de l'argon dans les fluides aqueux que dans les minéraux, que la présence ou non d'une phase fluide dans un système va être critique vis à vis du mécanisme de rajeunissement des âges argon, et de l'incorporation d'excès d'argon. Par exemple, la circulation de fluide lors d'un événement métamorphique va être favorable à l'expulsion de l'argon radiogénique accumulé dans les phases du protolithe, et donc au rajeunissement du système argon. Ainsi une phase fluide représente un bon réservoir infini pour le système argon suivant la théorie de Dodson (1973). Cependant, dans le cas de shear zone par exemple, où des fluides provenant d'un socle très ancien circulent, ces fluides seront chargés en $^{40}\text{Ar}^*$ qui pourra éventuellement être incorporé dans les minéraux (Allen & Stubbis, 1982 ; Cumbest et al., 1994 ; Boundy et al., 1997a). Le coefficient de partage de l'argon dans le fluide varie avec la température et la salinité. Mais ce n'est pas le cas dans les minéraux où celui-ci est contrôlé par la composition chimique. Par conséquent le coefficient de partage entre minéraux et fluide varie en fonction de la température et de la salinité. Dans la plupart des cas, si le coefficient de partage est beaucoup plus favorable au fluide, les minéraux n'incorporeront qu'une faible quantité d'excès d'argon dont l'effet sera négligeable (Kelley, 2002), et qui sera surtout localisé dans des inclusions fluides.

Comportement en système fermé

Dans le cas d'un système pauvre en fluide aqueux, l'expulsion d'argon radiogénique lors de la réouverture du système argon, requiert l'existence de phases pouvant jouer le rôle de réservoir infini, un piège à argon. Si les fluides de pore sont saturés rapidement en argon radiogénique, l' Ar^* sera redistribué entre les différentes phases minérales en fonction de leur coefficient de partage. Un métamorphisme de haute pression sera défavorable à la mobilité de l'argon. Dans ce cas, l' Ar^* libéré lors des réactions métamorphiques ne sera pas évacué du système car la diffusion de l'argon en condition de haute pression et anhydre sera très limitée (Monié, 1985 ; Scaillet, 1996, 1998). Par conséquent, l'argon radiogénique va s'accumuler dans l'espace intergranulaire jusqu'à saturation puis sera piégé par les différentes phases minérales et particulièrement par les phengites (Sherlock & Kelley, 2002).

Foland (1979) décrit un bel exemple d'excès d'argon lié à l'impossibilité d'extraire l'argon radiogénique précédemment accumulé dans le système (excès d'argon hérité du système). Dans ce cas, l'excès d'argon est concentré dans les biotites néoformées qui présentent la plus

grande solubilité pour l'argon. Il est intéressant de noter que l'âge enregistré sera plus jeune que le protolithe car tout l'excès d'argon ne sera pas uniquement piégé par les biotites, une partie sera également absorbée par les autres phases du système ou évacuée par une petite quantité de fluides. Ce modèle est en très bon accord avec le fait que les excès d'argon sont d'autant plus importants que le protolithe est ancien (Li et al., 1994 ; Arnaud & Kelley, 1995 ; Inger et al., 1996 ; Scaillet, 1996 ; Sherlock et al., 1999 ; Giorgis et al., 2000), mais aussi d'autant plus importants que celui-ci était riche en K (Scaillet, 1996, 1998 ; Kelley, 2002 ; Sherlock & Kelley, 2002).

Baxter et al. (2002) illustrent l'importance de l'existence de piège à Ar* en montrant que la quantité d'excès d'argon assimilée par des biotites est fortement dépendante du type de lithologie. Quand les biotites analysées proviennent de pélites riches en quartz la quantité d'excès d'argon est faible, alors que les biotites provenant de metabasites ont incorporé de grandes quantités d'excès d'argon (Baxter et al., 2002). Ils proposent ainsi le quartz comme piège potentiel pour l'excès d'argon. Cette proposition est confortée par les données expérimentales qui montrent que le quartz a une forte solubilité pour l'argon (Watson & Cherniak, 2003).

IV Synthèse et stratégie d'étude

Différentes questions inhérentes à l'interprétation des âges en géochronologie ont été discutées, et sont résumées ici.

A quel moment se ferme le système lors d'un chemin pression température?

Cette question revient à demander : à quelle température correspond un âge obtenu par un système géochronologique ? Les deux facteurs principaux contrôlant la fermeture d'un système sont:

- 1- La température qui contrôle la diffusion volumique et donc la capacité des minéraux à échanger leurs isotopes pour maintenir l'équilibre isotopique. Des paramètres de diffusion d'un élément donné peuvent être obtenus pour chaque phase minérale et permettent de calculer des températures de fermeture théoriques d'un système géochronologique.

- 2- Le type de réservoir disponible pour les échanges isotopiques et le rééquilibrage isotopique d'un système. Ce réservoir peut être de deux natures : infini (Dodson, 1973), ou fini (Giletti, 1991 ; Jenkin et al., 1995 ; Jenkin, 1997). Dans le cadre de l'hypothèse du réservoir infini de Dodson (1973), un minéral peut se rééquilibrer isotopiquement avec le reste du système jusqu'à sa température de fermeture. Cette situation est vérifiée lorsqu'un fluide circule dans le système, ou pour une composition modale et une granulométrie favorable (Jenkin et al., 1995). Quand le réservoir est dit fini (en l'absence de fluide, ou pour une composition de fluide critique), la diffusion dans un minéral sera limitée par la capacité de diffusion des autres phases du système. Dans ce cas, la température de fermeture du système sera intermédiaire entre celle prévue par Dodson (1973), et la température de fermeture des autres phases minérales (Giletti, 1991 ; Jenkin et al., 1995 ; Jenkin, 1997), suivant la composition modale de la roche, sa composition chimique, et sa granulométrie.

Quels sont les mécanismes qui permettent de remettre un système à zéro lors d'une histoire polymétamorphique ?

Ou pourquoi enregistre-t-on des déséquilibres isotopiques et des excès d'argon ? Deux processus très différents contrôlent les transports isotopiques et donc le rééquilibrage d'un système:

- 1) La diffusion volumique, contrôlée uniquement par la température en l'absence de recristallisation. Ce processus requiert un réservoir infini pour les isotopes diffusants et est très lent. Les observations nous montrent que la diffusion volumique n'est pas suffisante pour rééquilibrer entièrement un système ou évacuer les excès d'argon radiogénique.
- 2) La recristallisation assistée par les fluides et la déformation. Ce processus est beaucoup plus rapide que le premier et permet un rééquilibrage isotopique plus efficace. Cependant il est limité par le type de réactions minéralogiques (héritages des compositions isotopiques des minéraux précurseurs), et les propriétés du fluide (composition chimique, saturation en certains éléments, température).

La redistribution des éléments durant le métamorphisme semble donc être critique pour un rééquilibrage isotopique. Cette redistribution facilitée par la circulation de fluides et la déformation va cependant être fonction de la nature des réactions minéralogiques et du

coefficient de partage des éléments entre les différentes phases minérales qui va définir la direction du flux des éléments. C'est pourquoi il semble intéressant d'associer en plus d'une étude pétrologique détaillée donnant accès aux types de réactions minéralogiques mises en oeuvre, une étude du comportement des éléments en traces durant le métamorphisme. Cette approche s'est révélée prometteuse pour l'interprétation d'âges U/Pb obtenus in situ sur zircons ou monazites (e.g. Bingen et al., 2001 ; Foster et al., 2002 ; Rubatto, 2002 ; Hermann & Rubatto, 2003).

Durant ce travail de thèse, nous avons cherché à déterminer quels étaient les facteurs critiques lors des processus de rééquilibrage isotopique survenant lors d'un événement métamorphique de haut grade, en évaluant notamment l'importance relative de facteurs tels que la recristallisation associée à de la déformation et à de la circulation de fluides et de facteurs intrinsèques aux systèmes comme la granulométrie, la composition modale et la composition chimique des roches étudiées. L'étude a porté sur la description du comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd lors d'un événement métamorphique du faciès éclogitique. Ainsi, les éclogites de l'arc de Bergen ont été sélectionnées pour cette étude car il existe une littérature riche sur leur mode de formation lié à des interactions fluide-roche-déformation relativement bien contraintes.

Pour cette étude, nous avons couplé une étude pétrologique détaillée donnant accès aux différentes réactions minéralogiques mises en jeu durant la recristallisation dans le faciès éclogitique, ainsi qu'aux différents domaines texturaux qui peuvent être distingués au sein d'un échantillon, à une étude des éléments en trace in situ (LA-ICP-MS) et sur fractions de minéraux séparés (ICP-MS) afin de décrire le comportement des éléments en trace durant ces réactions minéralogiques associées à de la déformation et la circulation de fluides, et évaluer ainsi le flux des éléments d'un site textural vers un autre. De plus, la stratégie adoptée durant ce travail de thèse a été de réaliser le plus grand nombre d'observation possible sur un petit nombre d'échantillons afin de déterminer avec précision les différents paramètres régissant le comportement des systèmes isotopiques. Pour ce faire, plus d'une dizaine de fractions de micas (phengites) ont été séparées au sein de chaque échantillon en fonction de la taille des grains, du magnétisme et de la densité. Chaque fraction a été l'objet d'analyses:

- 1- de composition isotopique Rb/Sr afin de connaître ses caractéristiques isotopiques, son positionnement dans un diagramme isochrone Rb/Sr,
- 2- à l'ICP-MS pour obtenir sa concentrations en éléments en traces et la forme de son spectre, véritable carte d'identité,

- 3- à la sonde électronique pour la caractériser chimiquement et visualiser d'éventuelles zonations en éléments majeurs,
- 4- par diffraction X pour déterminer sa nature cristallographique précise par rapport à la famille des phyllosilicates,
- 5- de composition isotopique en oxygène afin d'appréhender les interactions avec les fluides.

En plus de ces analyses « globales » sur fractions minérales formées de plusieurs milliers de grains de phengites, des grains individuels de chaque fraction ont été sélectionnés pour des analyses $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ afin de comparer le comportement des deux systèmes géochronologiques Rb/Sr et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dans les phengites et de voir la réponse de chacun de ces deux radiochronomètres lors d'un même événement de métamorphisme de haut grade. Une étude $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ in-situ sur section polie de roches a également été menée afin d'associer d'éventuelles variations d'âges argon en fonction du site textural des phengites.

Finalement, pour essayer de contraindre le système dans sa totalité, la composition isotopique en Rb/Sr et Sm/Nd ainsi qu'en éléments en traces de nombreuses fractions minérales constitutives de la paragenèse éclogitique (clinopyroxène, disthène, grenat, épidote) et des roches totales a été déterminée.

***C**hapitre 2 :*

Contexte Géologique

Les Calédonides de Norvège

et

*l'Arc de **B**ergen*

I	Les Calédonides de Norvège.....	85
I.1	<i>Présentation générale des Calédonides Scandinaves</i>	85
I.2	<i>La formation des Calédonides de Norvège : chronologie des événements</i>	85
I.2.a	L'événement Finnmarkien (520-500 Ma)	87
I.2.b	L'événement de Trondheim (490-475 Ma)	87
I.2.c	L'événement Taconien (470-450 Ma)	87
I.2.d	L'événement Scandien (420-400 Ma)	89
I.2.e	L'événement tardif post-Scandien (400-390 Ma)	89
I.2.f	Synthèse	91
I.3	<i>Les différentes unités tectonostratigraphiques des Calédonides de Norvège</i>	91
I.3.a	Le socle autochtone	91
I.3.b	Les gneiss de l'Ouest (WGR) : Parautochtone cristallin	91
	<i>L'âge de la haute pression dans les WGR.....</i>	94
I.3.c	Allochtone inférieur	94
I.3.d	Allochtone médian	95
I.3.e	Allochtone supérieur	95
I.3.f	Allochtone sommital	96
I.3.g	Les bassins dévonien	96
II	L'arc de Bergen	97
II.1	<i>Les différentes unités tectonostratigraphiques de l'arc de Bergen</i>	97
II.2	<i>La Nappe de Lindås.....</i>	99
II.2.a	Les différentes lithologies observées	99
II.2.b	Les éclogites.....	100
	<i>Type I – Eclogites « statiques ».....</i>	100
	<i>Type II – Zones mineures de cisaillement éclogitique</i>	100
	<i>Type III – Brèches éclogitiques</i>	102
	<i>Type IV – Zones majeures de cisaillement éclogitique</i>	102
	<i>Type V – Pseudotachylites éclogitiques</i>	102
II.3	<i>Assemblages minéralogiques et réactions métamorphiques</i>	103
II.3.a	Les granulites	103
II.3.b	Les éclogites.....	104
	<i>Premier stade d'éclogitisation : altération partielle des granulites.....</i>	104
	<i>Deuxième stade d'éclogitisation, formation des zones de cisaillement</i>	105
	<i>Troisième stade d'éclogitisation : au cœur des zones de cisaillement</i>	106
II.3.c	Des « éclogites » particulières : Les marbres	106
II.3.d	Les Amphibolites	107
II.4	<i>Conditions P-T des différents événements métamorphiques dans la nappe de Lindås</i>	107
II.4.a	Formation du protolithe.....	107
II.4.b	Métamorphisme granulitique	108
II.4.c	Métamorphisme éclogitique	108
II.4.d	Métamorphisme amphibolitique.....	109
II.5	<i>Genèse des éclogites.....</i>	109
II.5.a	Synthèse et interprétation des observations.....	109
II.5.b	Modèle de formation des éclogites.....	111
II.6	<i>Les fluides.....</i>	112
II.6.a	Contraintes sur la composition des fluides	112
II.6.b	Modèle d'évolution du fluide éclogitisant.....	113
II.6.c	Mobilité des éléments.....	115
	<i>De l'échelle régionale à l'échelle du minéral.....</i>	115
	<i>Ce qu'implique la présence de marbres.....</i>	116
II.7	<i>Contraintes Géochronologiques.....</i>	116
II.7.a	L'âge des intrusions magmatiques	117
II.7.b	L'âge de la granulitisation	117
II.7.c	L'âge de l'éclogitisation.....	120
II.7.d	L'âge de l'amphibolitisation	121
II.8	<i>Evolution géodynamique de la nappe de Lindås.....</i>	123

I Les Calédonides de Norvège

1.1 Présentation générale des Calédonides Scandinaves

Cette chaîne, dont on retrouve des témoins au Groënland, en Ecosse, dans les îles Shetland, en Norvège et dans les Appalaches, est le résultat de la fermeture de l'océan Iapetus au Paléozoïque inférieur qui initialement séparait les boucliers Laurentia et Baltica.

Les Calédonides Scandinaves sont formées d'une pile de nappes chevauchantes vers le Sud-est, séparées par des surfaces mylonitiques, et constituées de roches de lithologie et de degré métamorphique variable, d'âge Précambrien à Silurien. L'agencement tectonostratigraphique actuel des Calédonides (Figure II-1) est le résultat d'une histoire de déformation calédonienne polyphasée s'achevant lors d'un stade ultime par la collision entre les plaques Laurentia et Baltica aux cours des temps Silurio-Dévonien. Cet événement conduit à la superposition de terrains (de type océanique, arc insulaire et exotique), dérivés de l'océan Iapetus sur le socle cristallin Fennoscandien et Archéen. Les nappes individuelles (i.e. nappe de Seve, de Köli, de Jotun, etc...) sont regroupées en quatre complexes, nommés allochtone inférieur, moyen, supérieur et sommital. Il est largement admis que les lithologies observées pour l'allochtone inférieur à sommital reflètent des terrains formés à une distance croissante de la marge baltique. Les roches composant l'allochtone inférieur et médian sont des séries détritiques continentales provenant de la marge de la Baltica. Les terrains de l'allochtone supérieur sont formés de terrains (ophiolites, divers arcs magmatiques et bassins marginaux) provenant de l'océan Iapetus (Gee, 1975 ; Stephens & Gee, 1985, 1989 ; Pedersen et al., 1988, 1991 ; Grenne et al., 1999). L'allochtone sommital se compose de blocs encore plus exotiques (séries continentales et ophiolite), provenant plutôt de la plaque Laurentia (e.g. Stephens & Gee, 1985, 1989 ; Roberts et al., 1985).

En plus de ces terrains, on trouve les unités cristallines (WGR pour « Western Gneiss Region ») et la couverture sédimentaire parautochtones tout le long de la chaîne (Figure II-1).

1.2 La formation des Calédonides de Norvège : chronologie des événements

Cinq événements tectono-métamorphiques relatifs à l'orogénèse Calédonienne sont reconnus en Norvège (synthèse d'après Roberts, 2003 ; Figures II-2 et II-3).

Carte Tectonostratigraphique des Calédonides Scandinaves

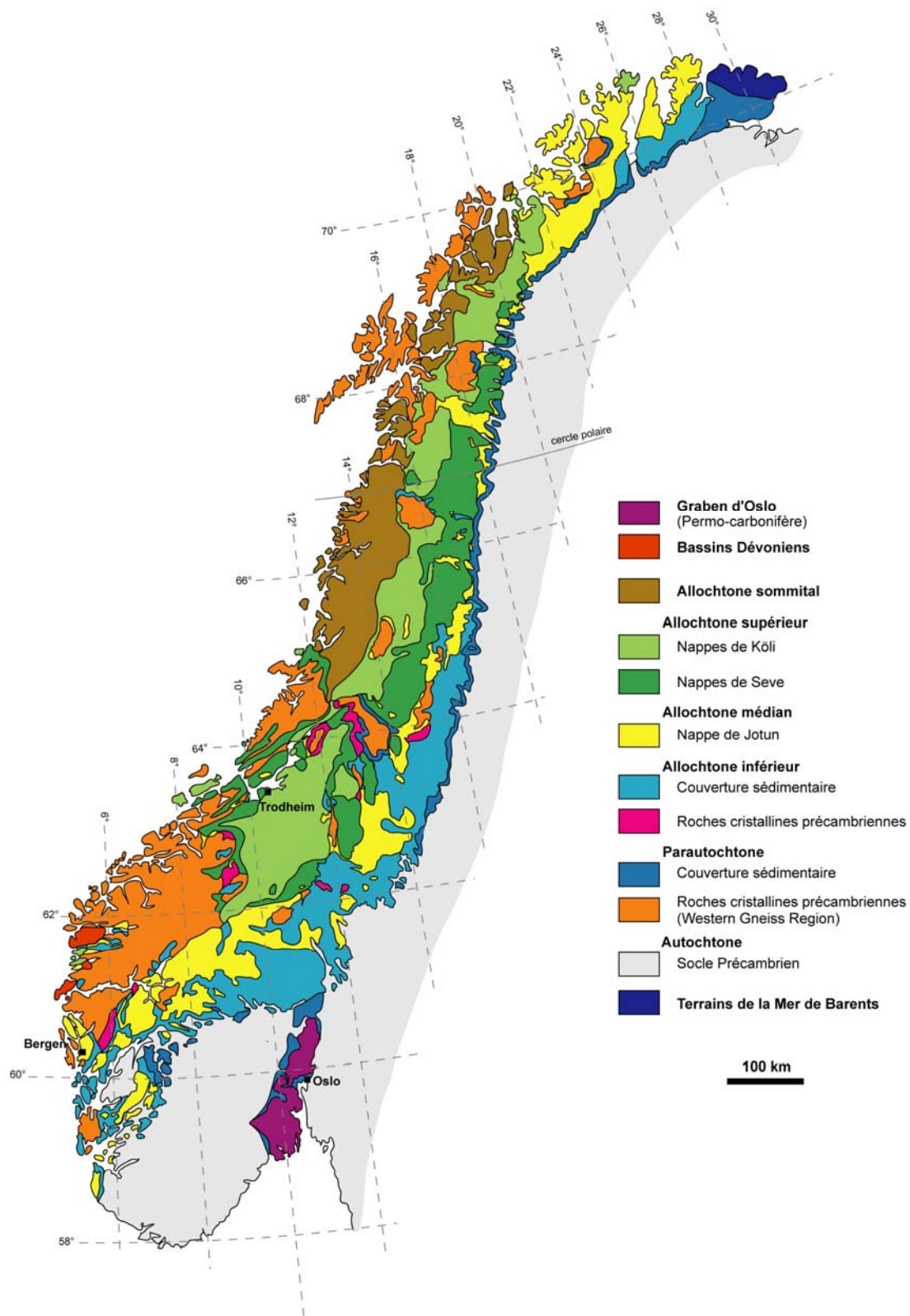


Figure II-1 : Carte tectonostratigraphique des Calédonides de Norvège, d'après Gee & Sturt, 1985.

I.2.a L'événement Finnmarkien (520-500 Ma)

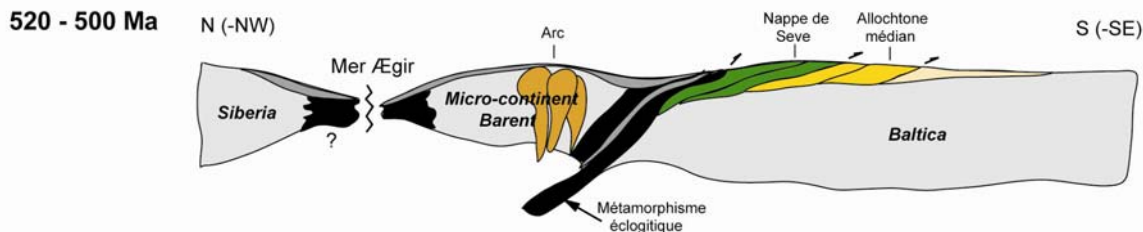
Cet événement (Figures II-2a) résulte de la collision entre la marge Baltique et un arc magmatique situé entre la Baltica et la Sibéria. Cet événement est décrit au niveau de la base de l'allochtone supérieur et d'une partie de l'allochtone médian. L'empreinte finnmarkienne décroît vers le Sud le long de la marge. Un métamorphisme de haute pression dans le faciès éclogitique est enregistré lors de cet événement, et le pic éclogitique aurait été atteint autour de 505 Ma (e.g. Mørk et al., 1988, Dallmeyer et al., 1991 ; Essex et al., 1997).

I.2.b L'événement de Trondheim (490-475 Ma)

Cet événement (Figures II-2b et II-3a) daté du début de l'Ordovicien (Dunning, 1987 ; Sturt & Roberts, 1991) marque une phase importante de déformation et de métamorphisme qui inclut l'obduction d'ophiolites dans lesquelles un métamorphisme dans le faciès schiste bleu a récemment été décrit (Eide & Lardeaux, 2002). Ces ophiolites ont été obductées sur un micro-continent, le « Gula complex », détaché de la Baltica. L'étude des fossiles montre que les ophiolites seraient d'origine péri-laurentienne (Stephens & Gee, 1985 ; Grenne & Roberts, 1998 ; Grenne et al., 1999). A cette époque, la Baltica a entamé une rotation antihoraire, s'éloignant de la Sibéria et se rapprochant de la Laurentia lors des premiers stades de fermeture de l'océan Iapetus. Les traces de l'événement de Trondheim sont visibles dans les unités de l'allochtone supérieur.

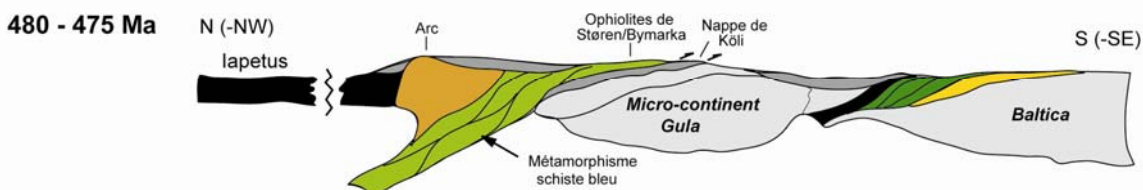
I.2.c L'événement Taconien (470-450 Ma)

Cet événement (Figures II-2c, II-3b) daté de l'Ordovicien moyen (Nordgulen et al., 1993 ; Pedersen et al., 1999 ; Yoshinobu et al., 2002) correspond à l'accrétion de terrains le long de la marge de la Laurentia (Dunning & Pedersen, 1988 ; Pedersen et al., 1988, 1992 ; Pedersen & Furnes, 1991). Ces terrains ont, en fait, été détachés plus tardivement de la marge laurentienne pour être intégrés au sommet de la pile de nappes et former l'allochtone sommital lors de la collision finale Baltica-Laurentia. Un métamorphisme dans le faciès éclogitique a localement été enregistré.



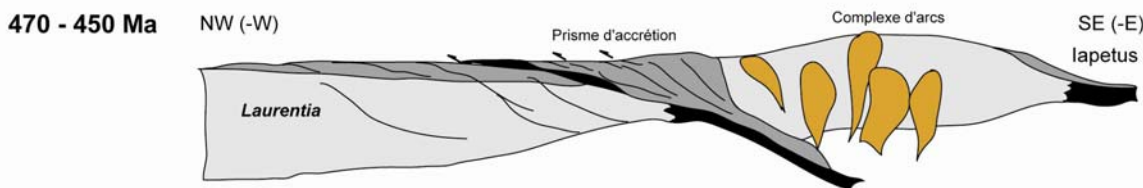
(a) Événement Finnmarkien :

Profil schématique illustrant l'événement d'accrétion Finnmarkien au Cambrien supérieur. Le profil correspond aux parties les plus au Nord de la Norvège et de la Suède. La subduction de la marge Baltique jusqu'aux faciès éclogitiques a été suivie d'une exhumation rapide et de l'emplacement des nappes Finnmarkiennes sur la marge Baltoscandienne. La Baltica est considérée comme faisant face à la Sibéria à cette époque, et sont séparées par la mer Ægir. Un micro-continent (micro-continent de Barent) est impliqué dans cet événement.



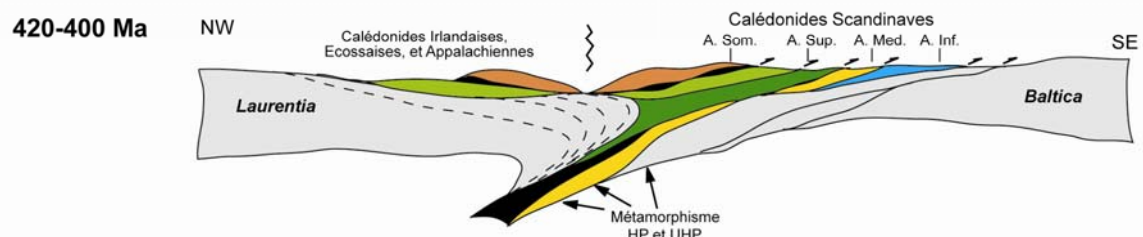
(b) Événement de Trondheim :

Profil schématique illustrant l'événement de Trondheim à l'Ordovicien inférieur. Ce profil correspond à la région de Trondheim en Norvège. La subduction de la marge Baltique a atteint le faciès schiste bleu (Eide & Lardeau, 2002) et précède ou accompagne l'obduction d'ophiolites sur la nappe de Kôli recouvrant le micro-continent Gula. Le complexe magmato-sédimentaire accrété durant l'événement Finnmarkien apparaît plus au S-SE, couvrant la marge Baltique. A cette époque la Baltica a amorcé une rotation anti-horaire, et est séparée de la Laurentia par l'océan Iapetus.



(c) Événement Taconien :

Profil schématique illustrant l'événement Taconien de l'Ordovicien moyen à supérieur. Durant cet événement, la subduction et l'accrétion qui incluent la formation d'éclogites et l'obduction d'ophiolites se produisent le long de la marge continentale Laurentienne. Une partie de cette bordure continentale Laurentienne et des complexes d'arcs péri-laurentiens sera détachée plus tard et transportée sur la marge Baltoscandienne durant la collision Scandienne.



(d) Événement Scandien :

Profil schématique illustrant l'événement Scandien du Silurien moyen au Dévonien inférieur. La collision entre la Laurentia et la Baltica est marquée notamment par la subduction de la marge Baltique comprenant des assemblages volcano-sédimentaires la recouvrant ainsi que des nappes mises en place durant les événements précédents. Durant l'exhumation rapide, de nombreuses nappes ont été empilées sur la Baltica et partiellement sur les nappes précoces. Certains terrains impliqués dans l'événement Taconien ont été déracinés de la Laurentia et placés sur les niveaux les plus hauts du prisme orogénique Scandien, formant maintenant une partie de l'allochtone sommital. (A. Som.) Allochtone sommital, (A. Sup.) Allochtone supérieur, (A. Med.) Allochtone médian, (A. Inf.) Allochtone inférieur.

Figure II-2 : Profils schématiques illustrant les événements Finnmarkien (a), de Trondheim (b), Taconien (c) et Scandien (d) qui sont à l'origine de l'agencement tectonostratigraphique actuel des Calédonides de Norvège (d'après Roberts, 2003).

I.2.d L'événement Scandien (420-400 Ma)

Cet événement (Figures II-2d et II-3d) daté de la fin du Silurien correspond à la collision oblique entre la Baltica et la Laurentia. L'âge de cet événement varie beaucoup à l'intérieur de la chaîne selon une direction nord-sud mais aussi est-ouest, en raison de l'obliquité de la convergence. Cette collision a impliqué la subduction de la marge Baltique sous la Laurentia entraînant la formation d'éclogites de haute à ultra-haute pression. Les données géochronologiques montrent que le cycle subduction-exhumation s'est déroulé très rapidement en, environ, 10Ma (e.g. Terry et al., 2000 ; Schärer & Labrousse, 2003). Tous les terrains allochtones et paraautochtones initialement accrétés aux deux marges ont été remobilisés durant cet événement, y compris ceux déjà atteints par les événements précédents. C'est durant cette phase que les nappes ont été mises en place vers le Sud-est dans les Calédonides Scandinaves, vers le Nord-ouest dans les calédonides Islandaises, Ecossoises et Appalachiennes.

I.2.e L'événement tardif post-Scandien (400-390 Ma)

Cet événement correspond à l'effondrement gravitaire de la chaîne (Andersen, 1998). Le contact entre le socle et l'allochtone a eu une évolution complexe, mais porte l'empreinte d'un chevauchement vers l'Est/Sud-Est suivi d'une inversion du mouvement en faille normale vers le Nord/Nord-Ouest (Hossak , 1984 ; Norton, 1987 ; Chauvet & Brunel, 1988 ; Chauvet & Séranne, 1989 ; Fossen & Rykkelid, 1992 ; Wilks & Cuthbert, 1994 ; Wennberg, 1996). Ce remodelage extensif s'est effectué en au moins deux étapes (Andersen & Jamtveit, 1990 ; Cuthbert, 1991 ; Cuthbert & Carswell, 1990 ; Fossen, 1992 ; Andersen et al., 1994 ; Hartz et al., 1994 ; Wilks & Cuthbert, 1994 ; Milnes et al., 1997). Dans un premier temps il y a un cisaillement ductile dans le faciès amphibolitique dans les niveaux crustaux inférieurs à moyens qui a débuté au Dévonien inférieur (Chauvet & Dallmeyer, 1992 ; Fossen & Dunlap, 1998). Ce cisaillement a ensuite été réactivé ou recoupé par des failles normales et décrochantes en domaine cassant au Dévonien moyen dans la couverture (Wilks & Cuthbert, 1994). Ces failles ont accommodé le remplissage des bassins molassiques tardi-orogéniques constitués des vieux grès rouges présents actuellement sur la côte ouest (Hossack, 1984 ; Norton, 1987 ; Séranne, 1992, Fossen & Dunlap, 1998 ; Osmunden et al., 1998, 2003).

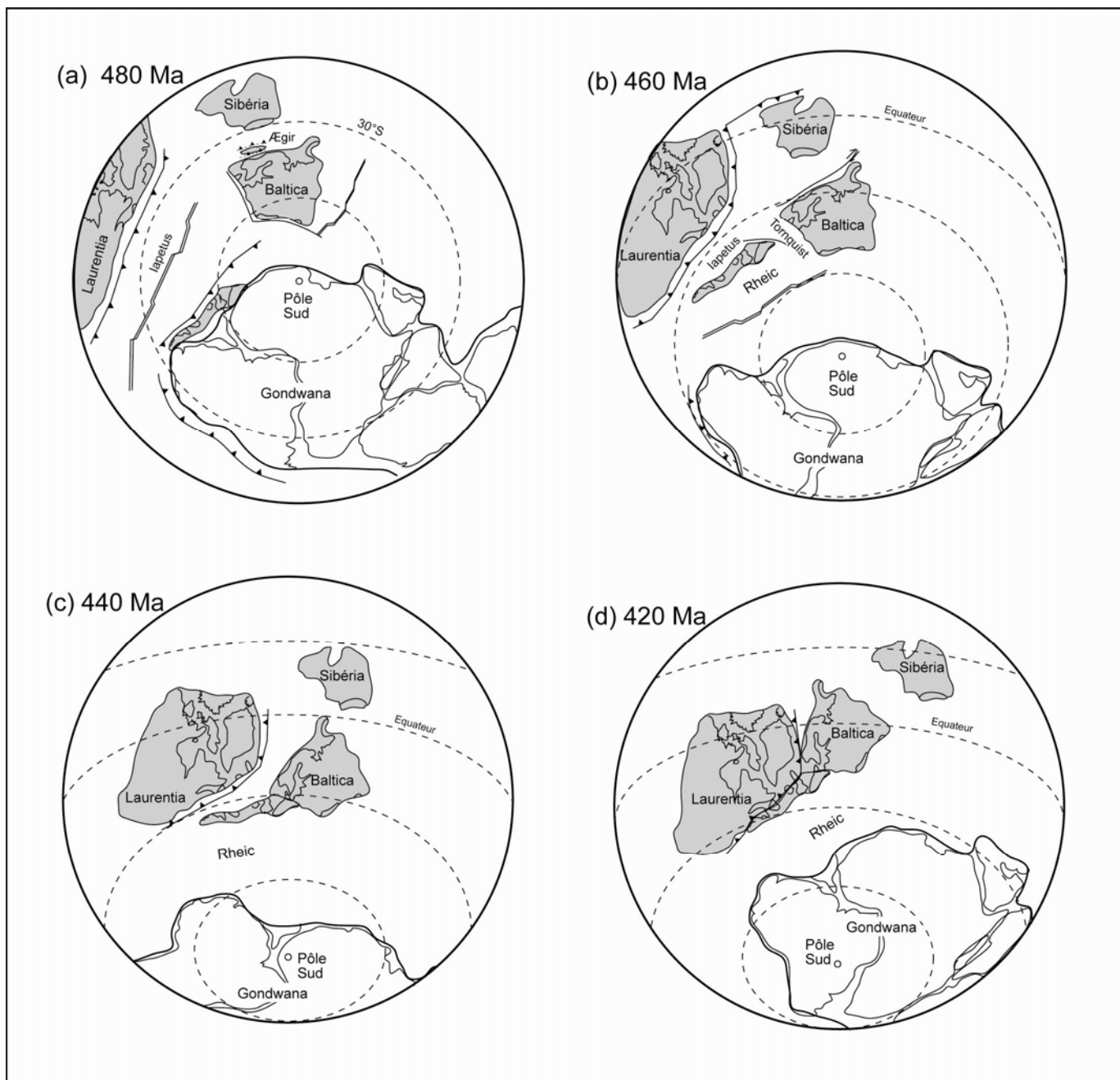


Figure II-3 : Reconstitution paléomagnétique simplifiée de l'Ordovicien inférieur au Silurien supérieur, avec mise en valeur du changement de position graduel et de l'interaction entre les plaques Baltica, Sibéria et Laurentia (D'après Roberts, 2003).

I.2.f Synthèse

La séquence des différents événements tectono-métamorphiques majeurs reconnus actuellement dans les Calédonides de Norvège débute par trois événements discrets impliquant des collisions arc-continent ou des phases d'accrétion qui s'étendent sur 50 Ma du Cambrien supérieur à l'Ordovicien moyen. Ces événements ont été suivis par la phase majeure de déformation-métamorphisme Scandienne liée à la collision oblique entre la Baltica et la Laurentia. Cette phase implique une subduction et une exhumation rapide des terrains, la mise en place des nappes allochtones, un épaissement crustal et la surimposition graduelle d'un régime de cisaillement sénestre extensif. Tous ces événements se déroulent sur une période comprise entre 520 Ma et 390 Ma.

1.3 Les différentes unités tectonostratigraphiques des Calédonides de Norvège

I.3.a Le socle autochtone

Le craton Baltique affleure à l'Est et au Sud des Calédonides, à l'avant de la chaîne. Il est formé de plusieurs ceintures orogéniques accrétées autour d'un noyau archéen (3.1 – 2.7 Ga) situé au Nord-Est (Gorbatshev, 1985). Du Nord-Est au Sud-Ouest, on retrouve une première ceinture orogénique Svéco-Karélienne (2.1 à 1.75 Ga), une ceinture de porphyres et de granites Transscandinaves, et une ceinture orogénique Svéco-Fennienne (1.75-1.55 Ga) qui a subi l'empreinte d'un autre événement orogénique plus tardif, l'orogénèse Svéco-Norvégienne (1250-850 Ma). Ce socle cristallin est recouvert de sédiments protérozoïques présentant une affinité océanique croissante vers l'Ouest (Bergström & Gee, 1985). L'ensemble du socle est faiblement marqué par la déformation et le métamorphisme Scandien.

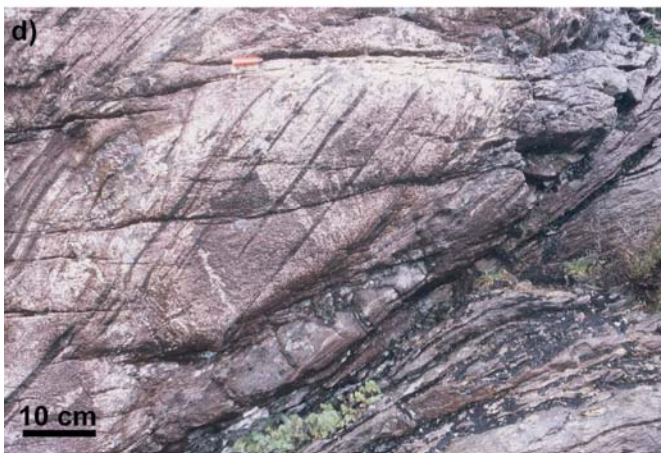
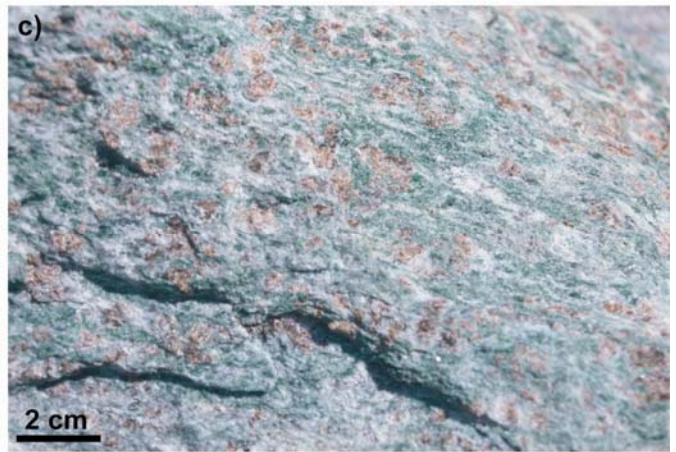
I.3.b Les gneiss de l'Ouest (WGR) : Parautochtone cristallin

Les WGR ont été intégrés à la plaque Baltica au cours de la phase Scandienne (Gorbatshev, 1985). Ils sont limités à l'Ouest par la zone de détachement du Nordfjord-Sogn (NSDZ) qui sépare les WGR des nappes allochtones médianes et supérieures. La NSDZ est prolongée au

sud par la zone de cisaillement de l'arc de Bergen (BASZ ; Fossen, 1992 ; Boundy et al., 1997b). Au nord, les WGR sont limités par la zone de faille de Møre-Trondelag (MTFZ).

Les WGR (Figure II-4a) sont dominés par des roches de type quartzo-feldspatique, seulement moins de 5% de roches mafiques sont présentes. La grande majorité des roches sont précambriennes (entre 900 et 1760Ma ; Pidgeon & Raheim, 1972 ; Lappin et al., 1979 ; Harvey, 1983 ; Mearns, 1984 ; Kullerud et al., 1986 ; Tucker et al., 1987 ; Skar, 1998) et seulement une faible partie de nouvelle croûte (des pegmatites principalement) a été générée durant l'orogénèse Calédonienne (Kullerud et al., 1986). Au milieu des gneiss, on retrouve des reliques de granulites, gabbros, anorthosites, et péridotites métastables faiblement affectées par le métamorphisme et la déformation calédonienne. Ce complexe a subi un métamorphisme de haute et ultra-haute pression durant la phase Scandienne de l'orogénèse Calédonienne. Les éclogites (Figure II-4c) sont présentes sous la forme de lentilles métriques à kilométriques dont certaines contiennent de la coesite (Smith, 1984 ; 1988 ; Wain, 1997) et/ou du diamant (Dobrzhinetskaya et al., 1995). Les roches des WGR sont largement rétro-morphosées dans le faciès amphibolitique (Griffin, 1987), cette rétro-morphose ayant été imprimée durant l'exhumation de la croûte profonde lors de l'extension post-orogénique (Andersen et al., 1998). Il existe un gradient métamorphique entre le Sud et l'Est (<600°C, 16 kbar) et le Nord-Ouest (>800°C, >32kbar) (Griffin et al., 1985 ; Cuthbert et al., 2000). Ce gradient est interprété comme reflétant l'enfouissement progressif de niveaux de plus en plus profonds appartenant à la marge baltique et ceci lors de son passage en subduction sous la Laurentia durant la collision oblique Scandienne.

Figure II-4 (page de droite) : (a) Photographie des Gneiss de l'Ouest (Western Gneiss Region) prise à Biskjelneset (coordonnées GPS : 1°53.785' - 005°11.314'). (b) Vue sur les séries sédimentaires du bassin d'Hornelen perchées sur les Gneiss de l'Ouest au dernier plan de la photo. Le détachement entre ces deux unités est souligné par la ligne de nuages. (c) Eclogites de Verpeneset affleurant au sein de la Western Gneiss Region. (d) Boudin de granulite partiellement éclogitisé en bordure affleurant à Holsnøy (nappe de Lindås, arc de Bergen). L'ancienne foliation granulitique est soulignée par les coronites étirées. Le boudin est délimité par des zones de cisaillement éclogitique. (e) Affleurement type de granulites partiellement éclogitisées affleurant à Holsnøy. Des boudins de granulites métastables sont emballés dans des zones de cisaillement éclogitique. (f) Zoom sur les coronites étirées et orientées présentes au sein des granulites. Le cœur des coronites est composé de pyroxènes et la bordure de grenats. Les grenats sont partiellement altérés en amphiboles qui forment une bordure externe sombre. (g) Pseudothachylite du faciès éclogitique (noire) recoupant les granulites (blanches) vu à Holsnøy.



L'âge de la haute pression dans les WGR

L'âge du pic de la haute pression dans les WGR a longtemps été considéré à *c.* 425 Ma. Cet âge correspond à la moyenne des âges obtenus par des datations effectuées sur cinq éclogites des WGR par la méthode Sm/Nd sur des paires grenat-omphacite (Griffin & Brueckner, 1980, 1985). Cependant l'ensemble des données géochronologiques (U/Pb sur zircons et Sm/Nd sur minéraux éclogitiques) estimant l'âge de l'éclogitisation dans les WGR s'échelonnent de 447 à 400 Ma (Krogh et al., 1974 ; Griffin & Brueckner, 1980, 1985 ; Mearns, 1986 ; Mørk & Mearns, 1986 ; Tucker et al., 1991 ; Torsvik & Eide, 1998 ; Terry et al., 2000 ; Root et al., 2001 ; Hacker et al., 2001) pour une moyenne de 418 Ma (Cuthbert et al., 2000).

Les âges plus jeunes (410-370 Ma) obtenus par les méthodes K-Ar, Ar-Ar et Rb-Sr ont classiquement été interprétés comme étant probablement des âges de refroidissement (Lux, 1985 ; Griffin & Brueckner, 1985 ; Mearns, 1986 ; Wilks & Cuthbert, 1994 ; Boundy et al., 1996 ; Compilation dans Kullerud et al., 1986). Des études plus récentes visant à dater plus précisément le pic de la ultra-haute pression (Carswell et al., 2003a, 2003b, Schärer & Labrousse, 2003) ont entraîné une réinterprétation des âges radiochronologiques obtenus jusqu'alors dans la littérature. L'âge du pic éclogitique est daté à 402 ± 2 Ma par la méthode U/Pb sur zircons (Carswell et al., 2003a, 2003b). Les zircons analysés dans cette étude contiennent des inclusions de coesite, marqueur de la ultra-haute pression, et proviennent d'éclogites de la région de Hareidland dont le pic du métamorphisme est estimé à 795°C pour 3.24GPa). Schärer & Labrousse (2003) ont daté des éclogites de la région de Stadlandet par la méthode U/Pb sur fractions de rutiles et fractions d'omphacites. Ces auteurs obtiennent un âge de 389 ± 4 Ma pour la stabilisation des phases rutile et omphacite à $773 \pm 61^\circ\text{C}$ et 1.95 ± 0.21 GPa. Les âges plus anciens obtenus au cours des études antérieures correspondraient alors à des âges d'enfouissement prograde. Cette interprétation est appuyée par le fait que les grenats datés par la méthode Sm/Nd au cours des études antérieures présentent une forte zonation prograde (e.g. Krogh, 1982 ; Cuthbert & Carswell, 1990) et ne sont donc pas marqueurs du pic métamorphique.

I.3.c Allochtone inférieur

Cet ensemble est principalement formé de métasédiments ainsi que de fragments de socle cristallins incorporés sous forme d'écailles à cette nappe. Les métasédiments dérivent de la

couverture sédimentaire de la plateforme baltoscandienne. Cette unité a subi un métamorphisme de bas degré dans les faciès schistes verts à amphibolite lors de la phase Scandienne (Bryhni & Andréasson, 1985) et représente la zone de décollement frontal de l'ensemble des nappes (Roberts & Gee, 1985).

I.3.d Allochtone médian

L'allochtone médian (nappe de Jotun principalement) est majoritairement composé de roches métasédimentaires qui sont en contact tectonique ductile avec le socle protérozoïque. Les métasédiments dérivent de grès fluviatiles qui reposent sur des dolomites, tillites et grès d'âges probablement Vendéen (Kumpulainen, 1980). Localement des sédiments cambriens et ordoviciens inférieurs à moyens sont présents. Ces séquences tardi-protérozoïque et paléozoïque précoce ont été corrélées avec les séquences de l'allochtone inférieur (Gee, 1975 ; Kumpulainen & Nystuen, 1985) et proviennent d'une portion plus distale de la marge baltoscandienne. Les unités supérieures de l'allochtone médian sont intrudées par des dykes syn-rift de nature tholeiitique et doléritique (Solyom et al., 1979) et d'âge fini protérozoïque (Claesson, 1977 ; Claesson & Roddick, 1983). Au nord, cet allochtone possède une empreinte de la phase Finnmarkienne (Sturt et al., 1978) mise en évidence par, notamment, la présence d'ophiolites. Les terrains formant l'allochtone médian ont été déformés et métamorphisés lors de la phase Scandienne. Le métamorphisme scandien enregistré par les terrains de l'allochtone médian est principalement caractéristique du faciès amphibolitique. Cependant un métamorphisme dans le faciès éclogitique a localement été enregistré (arc de Bergen).

I.3.e Allochtone supérieur

L'allochtone supérieur comprend les nappes de Seve et de Köli. Ces nappes sont formées de séquences dérivées du Iapetus et accrétées à la marge baltique au paléozoïque. La nappe de Seve est formée d'un protolithe gneissique datant du protérozoïque moyen (Reymer, 1979 ; Claesson, 1982) et ayant subi un métamorphisme principalement dans le faciès amphibolitique. Des éclogites sont retrouvées localement ; datées à 505 ± 18 Ma par la méthode Sm/Nd sur grenat, omphacite et roche totale (Mørk et al, 1988), elles sont rattachées à l'événement Finnmarkien (Andréasson et al., 1985 ; Van Roermund, 1985).

La nappe de Köli comprend majoritairement des roches volcaniques, intrusives et sédimentaires datant de l'Ordovicien moyen au Silurien inférieur, qui comptent de larges fragments ophiolitiques dérivés du plancher océanique, de bassins marginaux, d'arcs insulaires, d'arrière arc et d'avant arc (Stephens & Gee, 1985 ; Grenne et al., 1999). Les ophiolites sont datées entre 480 et 490 Ma (Claesson et al., 1983 ; Dunning & Pedersen, 1988 ; Grenne et al., 1999). L'emplacement de ces ophiolites sur la marge baltique a eu lieu durant l'événement de Trodheim. Durant cette phase, ces terrains ont subi une première phase de déformation et un métamorphisme allant du faciès schiste vert au faciès schiste bleu (Eide & Lardeaux, 2002). L'épisode Scandien se manifeste dans ces roches par une déformation importante et un métamorphisme rétrograde.

Ces unités proviennent de la marge externe de la Baltica et correspondent à la zone de transition entre la croûte continentale baltique et la croûte océanique de l'océan Iapetus (Andréasson et al., 1985 ; Andréasson, 1986).

I.3.f Allochtone sommital

L'allochtone sommital est formé principalement de roches gneissiques d'affinité continentale associées à une couverture métasédimentaire et des ophiolites. Ces terrains se sont accrétés en bordure de la marge laurentienne lors de l'événement Taconien, puis mis en place sur la marge baltique durant la collision Scandienne (Stephens & Gee, 1989). Ils ont subi un métamorphisme de moyen à haut degré allant du faciès amphibolitique jusqu'au faciès éclogitique lors de la phase Scandienne (Andréasson et al., 1985).

I.3.g Les bassins dévoniens

Les quatre plus grands bassins dévoniens sont les bassins d'Hornelen (Figure II-4b), Håsteinen, Kvamshesten et Solund du nord au sud. Ils se situent sur la côte Ouest le long de la zone de détachement de Nordfjord-Sogn (NSDZ). Ces bassins ont une géométrie de demi-graben présentant une forte asymétrie entre leurs bordures nord et sud matérialisées par des failles décrochantes à fort pendage. La base des bassins est limitée par une zone de détachement, et tous présentent une déformation importante à leur base. Ces bassins offrent tous les caractéristiques de bassins tardi-orogéniques contrôlés par une tectonique en

extension. La mise en place de ces bassins est datée aux alentours de 380 Ma par l'étude des fossiles durant une période d'environ 5 Ma (Wilks & Cuthbert, 1994).

Pour chacun de ces bassins, le déplacement vers l'Est ou le Sud-est des dépocentres a été interprété comme la conséquence du transport de l'ensemble du bassin vers l'Ouest à la faveur du jeu du système de détachement exprimé à la base du bassin par une faille normale à faible pendage (Hossack, 1984 ; Norton, 1987 ; Séranne, 1992 ; Chauvet & Séranne, 1994 ; Wilks & Cuthbert, 1994 ; Osmunden & Andersen, 2001).

II L'arc de Bergen

II.1 Les différentes unités tectonostratigraphiques de l'arc de Bergen

Le système d'arcs de Bergen (BAS pour « Bergen Arcs System ») est centré autour de la ville de Bergen et est formé d'une série de nappes calédoniennes arquées chevauchant des complexes gneissiques parautochtones précambriens dans la partie Sud-Ouest des Calédonides de Norvège (Sturt et al., 1975 ; Figure II-5). Ces nappes reposent au Nord-Est sur les WGR et au Sud-Ouest sur les gneiss de Øygarden. Le BAS est séparé des WGR par une zone de cisaillement : la BASZ (Bergen Arcs Shear Zone). Cette zone de cisaillement, à pendage vers l'Ouest, a enregistré deux phases de déformation principale (Wennberg & Milnes, 1994). La BASZ préserve dans sa partie supérieure les traces du chevauchement des nappes vers le Sud-Est. Ces structures sont partiellement oblitérées le long de la marge Est de la zone de cisaillement par une phase plus tardive de mouvement oblique à composantes senestre et normale (Wennberg & Milnes, 1994), en accord avec le déplacement extensif de la partie Sud de l'arc de Bergen. Plusieurs auteurs ont proposé que la BASZ représente la continuation Sud du détachement Nordfjord-Sogn (Norton, 1987 ; Milnes et al., 1988 ; Fossen, 1992 ; Wennberg & Milnes, 1994).

D'Ouest en Est, le BAS est formé de l'Arc Mineur de Bergen, des Gneiss de Ulriken, de la nappe de Lindås et de l'Arc Majeur de Bergen (MaBA pour « Major Bergen Arc »). Les Arcs Majeur et Mineur forment la nappe de Hardangerfjord apparentée à l'allochtone supérieur et contiennent des fragments ophiolitiques (Le Complexe Ophiolitique de Gullfjellet) de l'Ordovicien inférieur (Dunning & Pedersen, 1988), associés à des métasédiments d'affinité océanique datant de l'Ordovicien supérieur au Silurien inférieur (Furnes et al., 1980 ; Thon, 1985 ; Wennberg, et al., 1998). La partie la plus méridionale du MaBA est intrudée par des

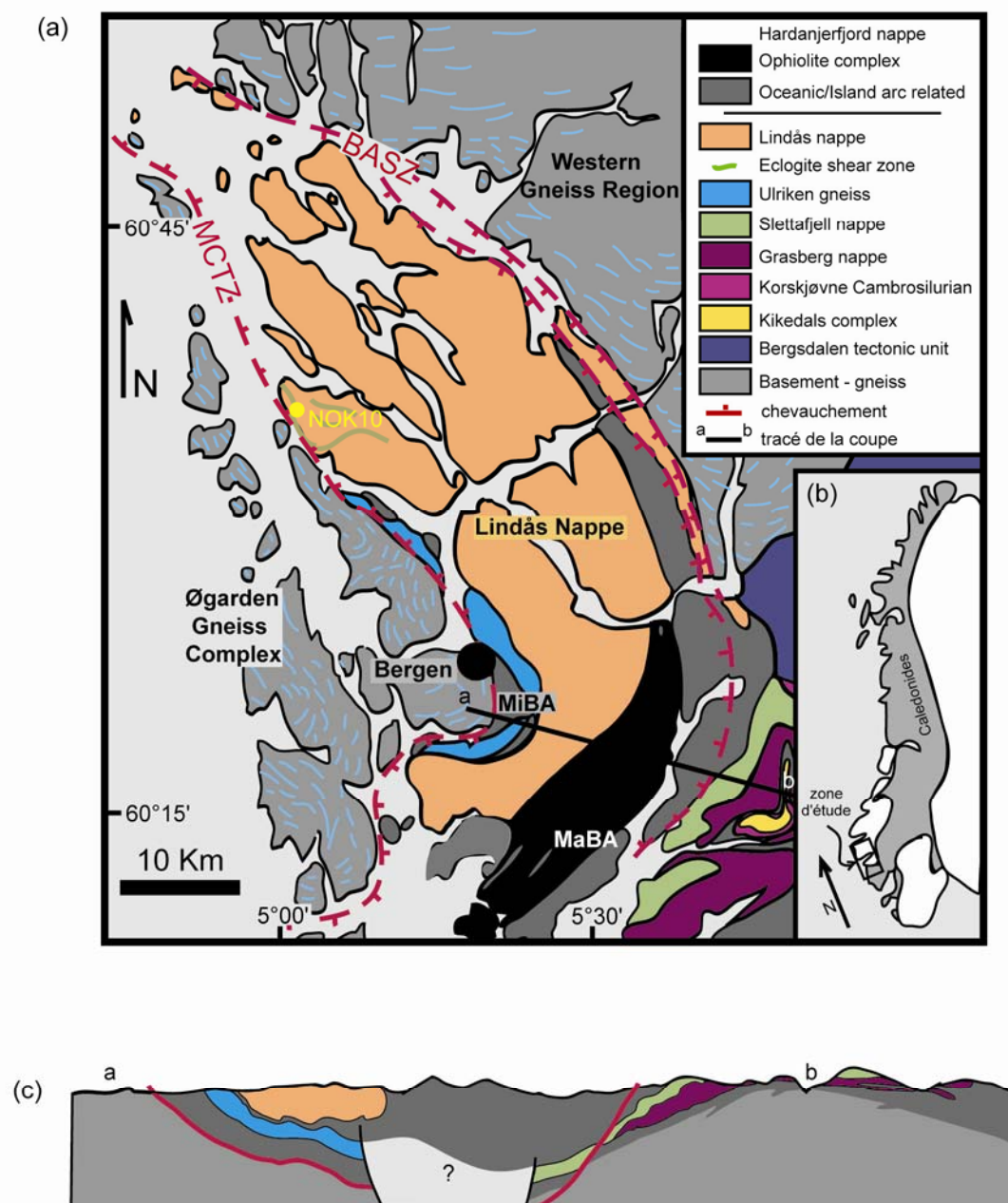


Figure II-5 : (a) Carte géologique de l'arc de Bergen d'après Boundy et al. (1996) et Kühn et al. (2000), montrant la localisation des échantillons sur l'île d'Holsnøy. (b) Localisation de la zone d'étude par rapport aux Calédonides de Norvège. (c) Coupe schématique à travers l'arc de Bergen (a-b) dans Bingen et al. (2001). (MCTZ) Zone majeure de chevauchement Calédonien; (BASZ) zone de cisaillement de l'arc de Bergen; (MaBA) Arc de Bergen majeur; (MiBA) Arc de Bergen mineur.

plutons granitiques syntectoniques datés par la méthode Rb/Sr sur roche totale à 430 ± 6 Ma (Fossen & Ingdahl, 1987 ; Fossen & Austrheim, 1988). Les Gneiss de Ulriken, rattachés également à l'allochtone supérieur, sont formés d'un complexe migmatitique/granitique précambrien et d'une couverture sédimentaire datant de l'Ordovicien supérieur au Silurien moyen affectées par un métamorphisme dans le faciès schiste vert. La nappe de Lindås est corrélée à la nappe de Jotun et par conséquent appartient à l'allochtone médian dérivé de la marge Baltique (Austrheim & Griffin, 1985 ; Klaper, 1991 ; Bingen et al., 2001 ; Kühn, 2002). Les nappes Calédoniennes du BAS sont recouvertes par des conglomérats du Dévonien moyen discordant : le bassin de Fensfjorden (Kolderup & Kolderup, 1940 ; Wennberg & Milnes, 1994).

II.2 La Nappe de Lindås

II.2.a Les différentes lithologies observées

La nappe de Lindås s'étend sur une zone de plus de 1000 km² et contient des granulites grenvilliennes partiellement éclogitisées et/ou amphibolitisées durant l'orogénèse calédonienne sous l'influence de fluides. De plus, un grand nombre de variétés de charnokite (méta-granitoïde) est présent. Les protolithes de ces roches sont des matériaux mafiques depuis des anorthosites, gabbro-anorthosites jusqu'à des norites (Kolderup & Kolderup, 1940). Ces roches montrent une alternance d'anorthosites s.s., d'anorthosites gabbroïques et de gabbros anorthositiques en proportion à peu près équivalente et caractéristique d'un corps igné lité. Cette suite anorthositique est intrudée par de la jotunite (monzodiorite ou monzonorite à hypersthène), et de la mangérite (monzonite à hypersthène). Des lentilles de lherzolites à spinelle et de mélagabbros sont également décrites (Austrheim & Griffin, 1985) et représentent soit des couches mafiques à ultramafiques appartenant à la même séquence, soit des corps intrusifs distincts.

Les granulites de type anorthositique montrent un litage tectonique important défini par des coronites en forme de disque (Figures II-4d à f) ou des bandes riches en grenat et diopside de quelques centimètres en alternance avec des couches riches en plagioclase (Austrheim & Griffin, 1985). Ce complexe du faciès granulitique est recoupé localement par des zones de cisaillement éclogitiques ou amphibolitiques dont l'épaisseur varie du centimètre à la centaine de mètres (Figures II-4d et e). Au sein des larges zones de cisaillement, les structures acquises

dans le faciès granulitique sont largement, voire totalement oblitérées et une nouvelle foliation oblique à la précédente s'est développée. Les zones de cisaillement centimétriques à métriques sont obliques aux structures du faciès granulitique. Les zones de cisaillement sont généralement à pendage vers le Nord, et de direction variant de E-W à NW-SW. L'analyse des OPA (orientations préférentielles des axes cristallographiques) de l'omphacite dans ces zones montre systématiquement une bonne corrélation entre ceux-ci et les structures macroscopiques, ce qui démontre que la déformation s'est produite dans les conditions éclogitiques (Boundy et al., 1992).

II.2.b Les éclogites

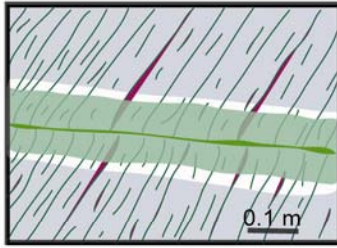
Sur la base d'observations de terrain, cinq types d'affleurement éclogitique ont pu être définis (Figure II-6 ; Austrheim, 1986 ; Austrheim, 1990 ; Klaper, 1991 ; Boundy, 1992) :

Type I – Eclogites « statiques »

Dans les zones dominées par les granulites, la paragenèse éclogitique est développée le long de fractures sur quelques centimètres à un mètre au maximum (Figures II-6a et b). Les fractures sont parallèles et comblées par de la paragonite, des phengites, du quartz et localement de gros cristaux automorphes centimétriques d'omphacite. L'éclogitisation se propage de part et d'autre des fractures comme un front métasomatique (de 5 à 10 cm) résultant en un passage très abrupt entre les éclogites et les granulites. Il n'y a pas de déplacement le long de ces fractures, mais la foliation granulitique est parfois courbée et tend à se paralléliser par rapport à l'orientation des fractures.

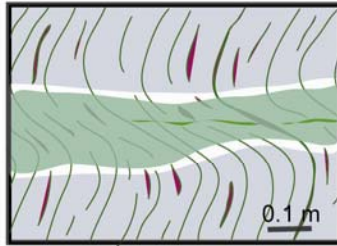
Type II – Zones mineures de cisaillement éclogitique

Ces zones de cisaillement sont composées d'éclogites foliées et sont discontinues, mais peuvent être suivies sur plusieurs mètres (Figures II-6b et c et Figures II-4d et e). Parfois elles sont connectées entre elles et forment un réseau anastomosé. La foliation est oblique à la foliation granulitique qui est réorientée à proximité de ces zones de cisaillement. Un déplacement mineur, inférieur à un mètre, est observable.



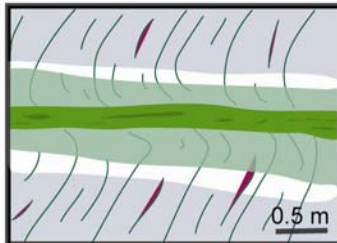
(a) Eclogites de type I : Eclogites "statiques"

L'éclogitisation se fait le long de fractures et pénètre les granulites sous forme d'un front métasomatique. Le déplacement le long des fractures est très faible, mais la foliation granulitique est réorientée à proximité de ces fractures.



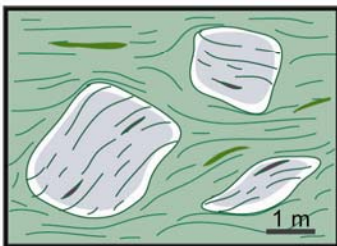
(b) Eclogites intermédiaires Type I - Type II

Même processus que précédemment. Le schéma montre un stade de déformation plus avancé où la foliation granulitique commence à être kinkée au niveau du front éclogitique.



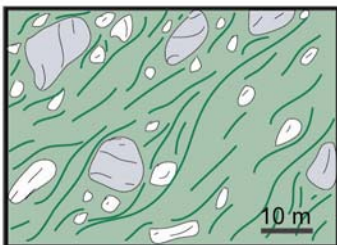
(c) Eclogites de type II : Zones mineures de cisaillement éclogitique

La déformation est plus importante, une foliation éclogitique apparaît et un déplacement allant jusqu'à 1m peut être observé.



(d) Eclogites de type III : Brèches éclogitiques

La déformation ductile éclogitique devient plus pénétrative. Les zones de cisaillement éclogitique isolent des blocs rigides de granulites non remaniées. Ces blocs sont basculés, et l'orientation de la foliation granulitique ne correspond plus à l'orientation initiale.



(e) Eclogites de type IV : Zones majeures de cisaillement éclogitique

L'ensemble des zones de cisaillement éclogitique se rejoignent, formant des zones de cisaillement pouvant atteindre jusqu'à 100 m d'épaisseur. L'éclogitisation est supérieure à 80% dans ces zones.

— Granulite et foliation granulitique
 — Front de décoloration des granulites

— Front métasomatique d'éclogitisation
 — Zones de cisaillement éclogitique

Figure II-6 : Représentation schématique des différents type d'éclogites décrits dans la nappe de Lindås (d'après Klapner, 1991; Boundy et al., 1992)

Type III – Brèches éclogitiques

Dans les zones de brèche éclogitique, des blocs de granulite ayant subi une rotation sont emballés dans une matrice éclogitique (Figure 6d). Les granulites sont partiellement éclogitisées en bordure. L'éclogitisation partielle est visible notamment par la décoloration des plagioclases du faciès granulitique qui passent d'une couleur lilas à une teinte blanchâtre. Dans ces zones, 40 à 80% des granulites présentes à l'affleurement sont éclogitisés.

Type IV – Zones majeures de cisaillement éclogitique

Des zones de cisaillement de 50 à 100 m d'épaisseur forment un réseau anastomosé pouvant être suivi sur plusieurs kilomètres (Figure II-5e). Ces zones de cisaillement recoupent les limites lithologiques et une nouvelle foliation définie par les minéraux éclogitiques se développe. Elles sont formées de plus de 80% d'éclogites et contiennent quelques blocs de granulites. Les reliques de coronites sont allongées dans la foliation et prolongées par des agrégats de grenat et omphacite qui définissent une linéation éclogitique.

Type V – Pseudotachylites éclogitiques

Des pseudotachylites ont été décrites au contact des zones de cisaillement éclogitique et dans les granulites (Figure II-4g). Les pseudotachylites résultent d'une fusion liée à un réchauffement par friction lors de la formation rapide de failles. Ce sont des veines noires aphanitiques montrant des relations intrusives avec des limites franches et contenant des clastes ou minéraux des roches hôtes. Elles mesurent de 1 à 5 cm de large et sont formées de minéraux dont la taille varie de moins de 10 microns en bordure à plus de 100 microns au cœur des veines. Les minéraux observés sont l'omphacite, le grenat, le disthène, l'épidote, l'hornblende, le plagioclase, le feldspath potassique, le quartz et la pyrite. L'étude de ces pseudotachylites a montré qu'elles se sont formées dans les conditions éclogitiques (Austrheim & Boundy, 1994 ; Austrheim et al., 1996).

II.3 Assemblages minéralogiques et réactions métamorphiques

Remarque : la liste des abréviations utilisées pour nommer les minéraux est reportée en annexe 2.

II.3.a Les granulites

Dans les zones épargnées par la déformation, les granulites présentent une texture métamorphique de type granoblastique équante avec des jonctions triples à 120° entre les différents minéraux. L'assemblage granulitique varie en fonction de la nature du protolithe. Les protolithes plus felsiques de type anorthosite ne permettent la cristallisation que d'un seul pyroxène, du clinopyroxène de type diopside, alors que les protolithes plus mafiques de type gabbro permettent la formation de diopside et d'un orthopyroxène de type hypersthène. De plus les plagioclases des roches gabbroïques sont souvent perthitiques.

L'assemblage granulitique (Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1990 ; Boundy et al., 1992) est composé de:

Plagioclase (An₃₅₋₆₀) + Diopside Al-riche (à exsolution d'hypersthène et spinelle) + Oxydes de Fe et Ti (ilménite, magnétite) + Grenat (non zoné, Prp₃₅Alm₄₅Grs₂₀ méta-gabbro - Prp₅₃Alm₂₉Grs₁₉ méta-anorthosite) ± Hypersthène ± Scapolite ± Hornblende ± Spinelle.

Cet assemblage reflète un protolithe de type magmatique, riche en olivine et plagioclase (Griffin, 1972). L'étude des coronites a permis d'accéder à la composition des protolithes et de définir les réactions de granulitisation (Griffin, 1972 ; Griffin & Heier, 1973 ; Cohen et al., 1988). Les coronites ont des structures annulaires résultant de réactions incomplètes s'étant produites lors d'un refroidissement entre minéraux adjacents (Figure II-4f). Le cœur des coronites est formé d'olivine et plagioclases (minéraux ignés). Ces minéraux ont réagi pour former une première couronne à Cpx I, Opx I et spinelle. Les minéraux de cette première couronne ont eux-mêmes réagi pour former une deuxième couronne à Cpx II, Opx II, Grt. Les Cpx I sont plus alumineux que les Cpx II. Les coronites préservent divers stades de ces réactions, la succession complète est rarement observée.

II.3.b Les éclogites

De même que pour l'assemblage granulitique, l'assemblage éclogitique présent au sein des échantillons observés est fonction de la nature du protolithe. Les protolithes plutôt anorthositiques produisant des éclogites riches en épidote, paragonite, disthène en plus des grenats et de l'omphacite, ils ne forment généralement que peu de quartz. Les protolithes plutôt gabbroïques donnent des éclogites dont la composition minéralogique est dominée par les grenats et l'omphacite. Quand le protolithe contenait des feldspaths potassiques (principalement antiperthite dans les plagioclases), beaucoup de phengites ont cristallisé (Austrheim, 1990).

L'assemblage éclogitique (Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1990 ; Erambert & Austrheim, 1993 ; Boundy et al., 1992) est composé de :

Omphacite (Jd₄₀ méta-gabbro - Jd₅₀ méta-anorthosite) + Grenat (Prp₂₆Alm₄₈Grs₂₆ méta-gabbro - Prp₃₈Alm₄₀Grs₂₁ méta-anorthosite) + Disthène + Clinozoïsite/Zoïsite ± Phengite ± Amphibole ± Quartz ± Plagioclase ± Paragonite ± Carbonates.

Premier stade d'éclogitisation : altération partielle des granulites

Dans les granulites les plus fraîches, les seules traces de réaction se situent entre les grains de plagioclase où des aiguilles de minéraux éclogitiques apparaissent. Localement des couronnes de minéraux néoformés apparaissent autour des spinelles. Les premières réactions d'éclogitisation peuvent être résumées par les réactions suivantes (Kühn, 2002) :

- (1) Spl/Crn + Pl = Grt + Omp + Ky
- (2) Pl + H₂O = F(Na-K) + Grt + Czo + Ky + Ab
- (3) Spl/Crn + Pl + H₂O = Amp + Omp + Ky
- (4) Pl + H₂O = Czo + Ph + Ab

Le type d'assemblage (à phengite ou à feldspath sodi-potassique) qui sera présent est contrôlé par la quantité d'eau (H₂O) présente dans le système au moment de l'éclogitisation (Kühn, 2002). Plus il y a d'eau disponible, plus les micas sont stables aux conditions de pression de l'éclogitisation (réaction 4). Si le système est déficitaire en eau, c'est du feldspath sodi-

potassique qui cristallise (réaction 2). Comme tous les types d'assemblages sont observés, la quantité d'eau disponible lors de l'éclogitisation variait localement ou alors la composition du fluide éclogitisant a varié au cours du temps (déshydratation du fluide ; Kühn, 2002).

Deuxième stade d'éclogitisation, formation des zones de cisaillement

La description de ce stade est basée sur les observations d'Austrheim & Griffin (1985), Matthey et al. (1994) et Kühn (2002).

Les premiers signes d'altération éclogitique à proximité des zones de cisaillement sont perçues par la décoloration des plagioclases de couleur lilas. Les diopsides perdent graduellement leur pigmentation dans les surcroissances et expulsent des aiguilles de rutile. Dans le même temps, le taux de jadéite (Na) du diopside augmente, en accord avec une augmentation de pression. Dans un stade d'éclogitisation plus avancé, les surcroissances ont un taux en jadéite encore plus élevé, et de nouveaux cristaux de clinopyroxène de type omphacite sont formés. Cette étape est également associée à la formation d'aiguilles d'épidote en exsolution dans les diopsides et à la formation de grenats secondaires. Les grenats secondaires (éclogitiques) apparaissent sous forme de néoblastes à l'intérieur des plagioclases. Ils se présentent sous forme de couronne autour des oxydes et des plagioclases ou bien en excroissance autour des grenats granulitiques. Les grenats éclogitiques sont souvent poecilitiques, et contiennent des inclusions de minéraux typiquement éclogitiques tels que l'omphacite, l'épidote et le quartz. Le passage entre le cœur granulitique et la bordure éclogitique est abrupt (forte augmentation en Fe et Mn et diminution en Mg). Cette observation implique que les grenats granulitiques ne participent pas dans la majorité des cas, aux réactions formant la paragenèse éclogitique. La préservation des cœurs granulitiques ainsi que l'apparition de grenat secondaire exclusivement localisée le long de fractures internes et en bordure de grains, montrent que la diffusion volumique (dépendante de la température) n'a pas été effective dans les conditions éclogitiques, et que la recristallisation est contrôlée par la déformation et l'infiltration de fluides (Erambert & Austrheim, 1993).

Durant la phase de recristallisation, les plagioclases deviennent brumeux en raison de la formation d'aiguilles de disthène, épidote et phengite ou feldspath sodi-potassique à l'intérieur de leur réseau. La zone du cristal de plagioclase non envahie par ces inclusions possède une composition qui se rapproche du pôle albite au fur et à mesure de la progression de ce processus.

Les oxydes (ilménite et magnétite) sont remplacés par du rutile associé à du grenat secondaire et de l'omphacite.

Troisième stade d'éclogitisation : au cœur des zones de cisaillement

Dans la partie centrale des zones de cisaillement, la paragenèse granulitique subsiste sous la forme de porphyroclastes, principalement des grenats. Les grenats forment des blocs rigides autour desquels la nouvelle foliation éclogitique vient se mouler. Ces grenats ont subi une forte déformation cassante et les fentes de tension sont remplies localement par de l'omphacite, de l'amphibole bleu-vert, et de la phengite. Du quartz et des phengites se forment de façon typique dans les ombres de pression des grenats. Plus rarement des yeux de diopside primaire sont retrouvés et entourés d'omphacite polygonale et d'amphibole. En s'éloignant des reliques de diopside, l'omphacite présente une forme nettement plus orientée dans la foliation et son taux de jadéite augmente (Austrheim & Griffin, 1985). Les zones à plagioclase sont maintenant remplacées par l'assemblage disthène + omphacite + phengite + epidote \pm quartz qui définit la nouvelle foliation éclogitique.

Les minéraux éclogitiques ne présentent généralement pas de zonation (Boundy et al., 1992).

II.3.c Des « éclogites » particulières : Les marbres

Des marbres et des calc-silicates sont associés aux zones de cisaillement éclogitique dans quelques endroits isolés (Boundy et al., 1997b ; 2002). La foliation imprimée par les marbres est soulignée par des lits riches en épidote et clinopyroxènes, et est parallèle à la foliation éclogitique. Les éclogites associées contiennent des veines à quartz, omphacite, épidote, calcite, et certaines éclogites montrent des cavités comblées par des omphacites ou des carbonates. Ces veines et cavités suggèrent une pression de fluide équivalente à la pression de charge. Les marbres sont granoblastiques, équants et formés principalement de calcite (riche en Sr) associée à de l'épidote, du grenat, du clinopyroxène, de l'allanite, de la titanite, de l'apatite, de la célestine et de la baritine. Les calcites en inclusion dans les grenats sont plus riches en strontium que celles de la matrice. Les clinopyroxènes possèdent des compositions similaires à celles des clinopyroxènes des éclogites environnantes. Les épidotes et allanites présentent de fortes zonations en terres rares et sont relativement riches en Sr. Cette minéralogie particulière impose à ces roches des concentrations très importantes en Sr

(11000-9500 ppm ; Boundy et al., 2002) comparées à celles des granulites environnantes (1000 ppm ; Rockow et al., 1997). L'ensemble de ces observations permet de conclure que ces marbres et calc-silicates se sont formés durant la phase d'éclogitisation Calédonienne (Boundy et al., 1997b ; 2002).

II.3.d Les Amphibolites

Des amphibolites progrades et rétrogrades sont reconnues dans la nappe de Lindås.

Les amphibolites progrades sont présentes sous forme de lentilles au cœur de zones de cisaillements éclogitiques. Les coronites héritées des granulites soulignent l'ancienne foliation granulitique. La nouvelle foliation Calédonienne est soulignée par l'orientation d'aiguilles d'épidote parallèles aux zones de cisaillement (Kühn, 2002). Les réactions d'amphibolitisation progrades sont principalement des réactions d'hydratation qui impliquent la déstabilisation des minéraux granulitiques (diopside, grenat et plagioclase) en minéraux hydroxylés (amphibole sodi-calcique, paragonite, chlorite et épidote), accompagnée de la cristallisation de quartz formé par les excédents de silice issus des réactions d'hydratation (Kühn, 2002).

Les amphibolites rétrogrades qui forment des zones secondaires de cisaillement (quelques centimètres d'épaisseur), sont parallèles à la foliation éclogitique ou la recoupe. L'altération partielle des éclogites dans le faciès amphibolitique est visible notamment par la déstabilisation de l'omphacite en symplectites (Albite + Amphibole sodi-calcique) et de la phengite en biotite (Austrheim & Griffin, 1985 ; Boundy et al., 1992).

L'assemblage amphibolitique rétrograde est composé de (Andersen et al., 1991 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002):

Plagioclase + Hornblende + Biotite ± Epidote ± Quartz ± Margarite ± Carbonates

II.4 Conditions P-T des différents événements métamorphiques dans la nappe de Lindås

II.4.a Formation du protolithe

Griffin (1972) estime les conditions de pression et de température de formation des protolithes (anorthosites s.s. à gabbro anorthositiques) sur la base de la coexistence de

plagioclase et d'olivine dans ceux-ci. La cristallisation de ces roches dans le champ de stabilité de l'olivine et du plagioclase implique une pression maximale de environ 9kbar à 1200°C au moment de la cristallisation (Herzberg, 1978).

II.4.b Métamorphisme granulitique

Les températures d'équilibre calculées pour le faciès granulitique sur la base des échanges fer-magnésium entre grenat et clinopyroxène s'échelonnent de 780 à 900°C (Tableau II-1 ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Kühn, 2002). La pression est estimée entre 8 et 11kbar (Tableau II-1 ; Austrheim & Griffin, 1985) sur la base des échanges en aluminium entre le grenat et l'orthopyroxène.

II.4.c Métamorphisme éclogitique

Les températures d'équilibre calculées pour le faciès éclogitique s'échelonnent entre 625 et 825°C (Tableau II-1 ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Boundy et al., 1996 ; Kühn, 2002) sur la base des échanges Fe-Mg entre le grenat et le clinopyroxène. La dispersion des valeurs est principalement liée à la calibration du thermomètre utilisé. En utilisant les calibrations de Ellis et Green (1979), Powell (1985) et Krogh (1988) les températures estimées sont relativement similaires, alors qu'en utilisant la calibration de Krogh Ravn (2000) les températures estimées sont alors systématiquement plus basses. D'autres calculs de la température par des moyens thermodynamiques (Tableau II-1 ; Jamtveit et al., 1990 ; Mathey et al., 1994) ou par l'utilisation des $\delta^{18}\text{O}$ (Van Wyck et al., 1990) donnent une température d'équilibre de 700°C, en bon accord avec les données précédentes. Toutefois, Jamtveit et al. (1990) démontrent que la présence de paragonite dans l'assemblage éclogitique limite la température maximale du métamorphisme éclogitique à 740°C. La pression a été estimée entre 14 et 19kbar (Tableau II-1 ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Boundy et al., 1996 ; Kühn, 2002) par la réaction $\text{Ab}=\text{Jd}+\text{Qtz}$, mais ces pressions sont des pressions minimales. Jamtveit et al. (1990) calculent une pression de 18-21kbar (Tableau II-1) qui correspond sans doute à la pression d'équilibre de l'assemblage éclogitique.

Kühn (2002) a estimé les conditions P-T de formation d'éclogite plus orientales dans la nappe de Lindås. Ainsi il montre que les conditions P-T diminuent d'Ouest en Est (jusqu'à 530°C / 12kar ; Tableau II-1), ce qui est en accord avec une subduction à vergence ouest.

II.4.d Métamorphisme amphibolitique

Les températures d'équilibre calculées pour le faciès amphibolitique s'échelonnent entre 650 et 690°C (Tableau II-1 ; Boundy et al., 1996 ; Kühn, 2002) sur la base des échanges Fe-Mg entre grenat et amphibole ou staurotide. La pression dans le faciès amphibolitique est estimée entre 10 et 12kbar au minimum (Tableau II-1 ; Boundy et al., 1996).

	Thermomètre	Baromètre	Température	Pression	XH ₂ O	Référence
<u>Granulites</u>						
	Grt-Cpx (E & G)	Grt-Opx (H & G)	775-850°C	7.4-9.4kbar		Austrheim & Griffin, 1985
	Grt-Cpx (E & G)	Grt-Opx (H & G)	875-950°C	8.6-11.2kbar		Austrheim & Griffin, 1985
	Grt-Cpx (E & G)		834-885°C			Kühn, 2002
	Grt-Cpx (P)		815-869°C			Kühn, 2002
	Grt-Cpx (K)		789-842°C			Kühn, 2002
	Grt-Cpx (KR)		690-746°C			Kühn, 2002
<u>Eclogites</u>						
	Grt-Cpx (E & G)	Ab=Jd+Qtz	660-825°C	16-19kbar (min.)		Austrheim & Griffin, 1985
	Grt-Cpx (K)	Ab=Jd+Qtz	670±50°C	14.5kbar (min.)		Boundy et al., 1992
	Grt-Cpx (K)	Ab=Jd+Qtz	700°C	17kbar (min.)		Boundy et al., 1996
	Grt-Amp (G & P)	Ab=Jd+Qtz	690°C	17kbar (min.)		Boundy et al., 1996
	Grt-Cpx (E & G)	Ab=Jd+Qtz	713-811°C	14.8-15.5kbar (min.)		Kühn, 2002
	Grt-Cpx (P)	Ab=Jd+Qtz	692-792°C	14.8-15.5kbar (min.)		Kühn, 2002
	Grt-Cpx (K)	Ab=Jd+Qtz	660-765°C	14.8-15.5kbar (min.)		Kühn, 2002
	Grt-Cpx (KR)	Ab=Jd+Qtz	625-719°C	14.8-15.5kbar (min.)		Kühn, 2002
<u>Eclogites de l'est</u>						
	Grt-Cpx (E & G)	Ab=Jd+Qtz	607-752°C	12.1-14.1 (min.)		Kühn, 2002
	Grt-Cpx (P)	Ab=Jd+Qtz	586-731°C	12.1-14.1 (min.)		Kühn, 2002
	Grt-Cpx (K)	Ab=Jd+Qtz	563-695°C	12.1-14.1 (min.)		Kühn, 2002
	Grt-Cpx (KR)	Ab=Jd+Qtz	527-615°C	12.1-14.1 (min.)		Kühn, 2002
<u>Amphibolites</u>						
	Grt-Amp (G & P)	GRIPS (B & L)	690°C	10-12kbar		Boundy et al., 1996
	Grt-St (K & M)		654-681°C			Kühn, 2002
<u>Estimation des conditions P/T éclogitiques par d'autres modes de calcul</u>						
	Pg = Jd + Ky + H ₂ O		700-740°C	18-21kbar	>0.75	Jamtveit et al., 1990
	Dol + Qtz = Di + 2CO ₂					
	Jd + Qtz = Ab					
	Czo + Ky + Qtz = An + H ₂ O					
	$\delta^{18}\text{O}$		700°C			Van Wyck et al., 1990
	THERMOCALC		700°C	17-18kbar (min.)	0.1	Mattey et al., 1994

Tableau II-1 : Synthèse des estimations P-T-XH₂O pour les différents événements métamorphiques enregistrés dans la nappe de Lindås. (E&G) Ellis & Green (1979) ; (H&G) Harley & Green (1982) (P) ; (G&P) Graham & Powell (1984) ; Powell (1985) ; (B&L) Bolhen & Liotta (1986) ; (K) Krogh (1988) ; (K&M) Koch-Müller (1997) ; (KR) Krogh Ravna (2000).

II.5 Genèse des éclogites

II.5.a Synthèse et interprétation des observations

Les observations les plus importantes qui peuvent être résumées à partir d'une compilation des études antérieures disponibles dans la littérature (i.e. Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1986, 1990 ; Jamtveit et al., 1990 ; Andersen et al., 1991a,b ; Klaper, 1991 ; Boundy et al., 1992 ; Erambert & Austrheim, 1993 Austrheim & Boundy, 1994 ; Kühn, 2002) sont :

- L'éclogitisation est localisée le long de zones de faiblesse. Ceci peut être observé aussi bien à l'échelle du minéral (grenat éclogitique le long de fractures à l'intérieur de grenats granulitiques), à l'échelle de l'affleurement (front métasomatique autour de fractures, zones mineures de cisaillement), et également à l'échelle régionale (zones majeures de cisaillement).
- Les zones de cisaillement éclogitique recoupent les limites lithologiques, et les éclogites apparaissent indépendamment de la nature du protolithe à toutes les échelles.
- Une grande partie des réactions d'éclogitisation observées requiert un apport d'H₂O ou de CO₂.
- L'ensemble de la nappe de Lindås a subi un métamorphisme dans les conditions éclogitiques, avec la persistance de granulites métastables dans les conditions éclogitiques.

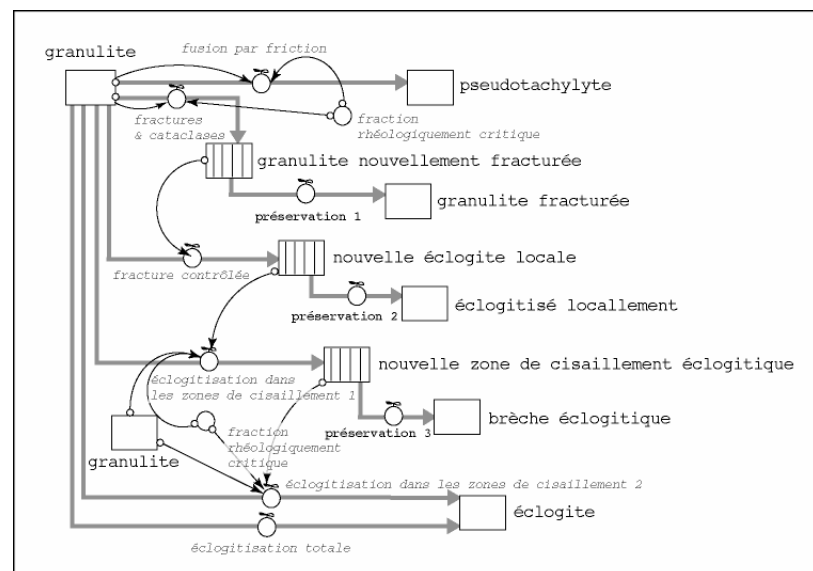
Ces observations conduisent à la conclusion que le processus d'éclogitisation partielle des granulites de la nappe de Lindås est contrôlé par la déformation et la percolation de fluides. Ceci implique que dans le cas de l'éclogitisation d'une croûte profonde sèche de type granulitique, les cinétiques des réactions permettant le développement de phases minérales stables dans les conditions éclogitiques ne sont pas contrôlées au premier ordre par la température et la pression, mais bien par la déformation et la présence de fluide (Austrheim, 1986).

La déformation agit en augmentant les surfaces de réaction par fracturation des grains, en accélérant la diffusion volumique et en augmentant la densité de défauts au sein des minéraux. Ainsi, des zones de faiblesse sont générées à toutes les échelles permettant ainsi aux fluides de circuler le long de ces zones particulières. Les fluides permettent que certaines réactions métamorphiques d'hydratation se produisent et, de plus, ils servent de catalyseurs aux réactions métamorphiques en général, en permettant une meilleure mobilité des éléments dans le système.

II.5.b Modèle de formation des éclogites

Un modèle cinématique en « feedback » a été proposé pour la formation des éclogites affleurant au sein de l'arc de Bergen (Austrheim, 1990 ; Boundy et al., 1992 ; Austrheim et al., 1997). L'initiation des réactions est liée à la présence de fluides entraînant une déformation cassante par fracturation hydraulique. L'apparition de minéraux éclogitiques hydratés (comme, par exemple, les micas blancs) dans les fentes (éclogites de type I) va permettre de passer d'un régime de déformation cassante à un régime ductile ce qui va avoir tendance à accélérer les réactions de transformation (éclogites de type II, III puis IV). La réaction minéralogique principale qui se produit lors de la transformation des granulites en éclogites est la disparition du plagioclase au bénéfice de phases beaucoup plus denses telles que les grenats et l'omphacite. Le processus d'éclogitisation entraîne par conséquent des variations de densité et donc de volume. Ces variations de volumes sont accommodées par la déformation ductile qui opère dans les zones de cisaillement et par la fracturation cassante dans les granulites métastables. Ces variations de volume ont probablement été très rapides, laissant supposer un processus de type catastrophique, ne permettant pas au système d'accommoder suffisamment, et entraînant une fracturation de type sismique à l'origine des pseudotachylites (éclogites de type V).

Figure II-7 : Schéma du modèle numérique utilisé pour modéliser l'éclogitisation partielle des granulites de la nappe de Lindås (d'après Bjørnerud et al., 2002).



Ce processus correspond probablement à un événement ponctuel et extrêmement rapide et non à un événement continu avec rééquilibrage permanent entre les différentes phases présentes au sein du système (Austrheim et al., 1997). Des premiers tests de modélisation de ce cycle de métamorphisme (Figure II-7 ; Bjørnerud et al., 2002) suggèrent un processus

extrêmement rapide opérant en moins de 1 Ma, auto-limité et stoppé par les changements rhéologiques associés à une transition cassant/ductile qui réduit la contrainte dans le système et inhibe ainsi l'initiation de nouvelles zones de fracture.

II.6 Les fluides

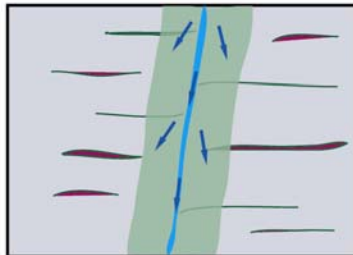
II.6.a Contraintes sur la composition des fluides

Un grand nombre de méthodes ont été appliquées pour caractériser la composition du fluide impliqué durant les différentes phases de métamorphisme enregistrées dans la nappe de Lindås. L'ensemble de ces études donnent des résultats très différents. Basé sur l'équilibre des phases, Jamtveit et al. (1990) estiment le fluide éclogitisant comme ayant été riche en H₂O ($X_{H_2O} > 0.75$). Cependant, Matthey et al. (1994) calculent un X_{H_2O} très bas de l'ordre de 0.1 à partir de la coexistence des phases clinozoïsite, disthène, paragonite, plagioclase et quartz dans les éclogites. Andersen et al. (1990) observent que les inclusions fluides des veines quartziques du faciès éclogitique contiennent un fluide formé d'un mélange de N₂ et CO₂ alors que H₂O n'a pas été détecté. Ils expliquent cette absence de phase aqueuse soit par une décrépitation des inclusions fluides lors de la décompression, ou bien par une consommation totale de l'H₂O lors des réactions métamorphiques. La seconde hypothèse proposée par ces auteurs semble très probable compte-tenu de la richesse en micas des veines étudiées. Les inclusions fluides présentes dans les zones de cisaillement du faciès amphibolitique (Andersen et al., 1991a) contiennent un fluide salin aqueux riche en CO₂. Le CO₂ serait hérité des granulites. Andersen et al. (1991b) montrent une différence de composition pour le fluide du faciès granulitique (dominé par CO₂), du faciès éclogitique (dominé par N₂) et du faciès amphibolitique (saumure). Ils proposent que le fluide réagissant lors de l'amphibolitisation évolue depuis un fluide à faible salinité jusqu'à un fluide plus concentré en sels par consommation de l'eau durant la rétrogression. Svensen et al. (1999, 2001) rapportent des inclusions de saumure multiphasées dans les omphacites et concluent que le fluide éclogitisant évolue vers une saumure grâce aux processus réactionnels d'hydratation. Matthey et al. (1994) observent une augmentation de la quantité de chlore dans les amphibolites et concluent que cet élément a été ajouté durant l'événement rétrograde. En s'appuyant sur l'étude des isotopes du carbone et de l'oxygène, Van Wyck et al. (1996) montrent que les différents minéraux éclogitiques se trouvent soit en déséquilibre isotopique

ou bien que les variations mesurées témoignent de processus d'infiltration de divers fluides. Ces études basées sur la géochimie militent en faveur d'un fluide qui évolue au fur et à mesure des processus de cristallisation. Le fluide granulitique posséderait une origine plutôt mantellique alors que le fluide éclogitique serait plutôt issu de la déshydratation de sédiments (Mattey et al., 1994 ; Van Wyck et al., 1996).

II.6.b Modèle d'évolution du fluide éclogitisant

L'ensemble des observations et interprétations recensées dans la littérature peuvent apparaître comme parfois contradictoires en première approximation. Kühn (2002) propose un modèle qui peut potentiellement réconcilier les différentes hypothèses (Figure II-8). A partir d'une étude basée sur l'observation des fronts métasomatiques au niveau minéralogique, Kühn (2002) démontre, notamment par les zonations en chlore observées dans certains minéraux, qu'un fluide initialement riche en H₂O a interagi avec les roches encaissantes dans un système clos. Le fluide qui circule durant l'éclogitisation n'a pas été réalimenté par des arrivées de fluide extérieures. Il se concentre alors en chlore (en raison du fort coefficient de partitionnement fluide/roche du chlore) et/ou en autres sels et se charge également en CO₂ (hérité des granulites) libéré lors des premières réactions métamorphiques d'hydratation. Les phengites, paragonites, épidotes, amphiboles, omphacites, grenats et disthènes cristallisent en premier en présence du fluide riche en H₂O. Le feldspath potassique, les amphiboles riches en chlore, la dolomite et la calcite cristallisent plus tard en présence d'un fluide de composition évoluée. Ce modèle est en accord avec les assemblages minéralogiques observés dans les veines et fractures, notamment ceux dans lesquels soit des phengites, soit des feldspaths potassiques sont décrits. Il explique également l'absence d'H₂O dans les inclusions fluides, cette phase ayant été consommée lors des réactions métamorphiques d'hydratation.

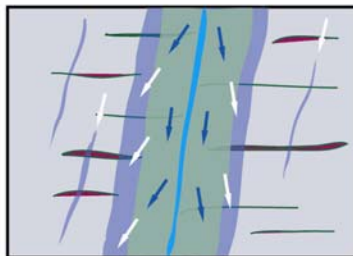


I - Infiltration du fluide initial le long de fractures.

Le fluide initial est riche en CO_2 , H_2O et N_2 .

L'apport d' H_2O par le fluide permet la cristallisation de minéraux du faciès écloégitique.

Les premières réactions sont caractérisées par l'apparition de phengites.



II - Evolution du fluide en circuit fermé.

Au fur et à mesure des réactions d'hydratation, le fluide perd sa composante H_2O , se concentre en sels (chlore notamment), et s'enrichit en CO_2 libéré par les premières réactions de déstabilisation des minéraux granulitiques.

Le fluide évolué percole également dans de nouvelles fractures formées à la suite des variations de volume induites par l'éclogitisation partielle des granulites.

Des amphiboles riches en Cl, ainsi que des carbonates et des feldspaths sodi-potassiques vont cristalliser durant ce stade.









- | | |
|---|--|
|  Granulite |  Coronites |
|  Zone d'interaction fluide initial - roche |  Conduit d'infiltration du fluide |
| Formation des écloégitites |  Direction de propagation du fluide initial |
|  Zone d'interaction fluide évolué - roche |  Direction de propagation du fluide évolué |
| Formation des écloégitites | |
|  Veines écloégitiques secondaires | |

Figure II-8 : Modèle d'évolution du fluide écloégitisant au cours de l'éclogitisation partielle des granulites de la nappe de Lindås (d'après Kühn, 2002).

II.6.c Mobilité des éléments

De l'échelle régionale à l'échelle du minéral

Deux études (Mattey et al., 1994 ; Rockow et al., 1997) basées sur les variations de concentrations en éléments majeurs et en éléments en trace d'échantillons prélevés le long de plusieurs profils granulite-éclogite de la nappe de Lindås, ont permis d'estimer le flux des éléments provoqué par la déformation et la circulation de fluides lors du processus d'éclogitisation. Ces profils ont été interprétés par un traitement statistique dans l'étude de Rockow et al. (1997). Ces études révèlent que les différences de composition globale entre granulites initiales et éclogites adjacentes ne sont pas significatives pour la plupart des éléments majeurs et en trace, seule une augmentation de la quantité d'eau (révélées par la valeur du « LOI »-perte au feu lors des analyses) dans les éclogites par rapport aux granulites initiales est décrite systématiquement. Ceci signifie que le fluide hydraté éclogitisant n'a pas lessivé ou apporté d'éléments à l'échelle régionale en grande quantité lors de sa circulation durant le métamorphisme calédonien, ce qui n'a pas entraîné de modification significative de la composition des éclogites par rapport aux granulites initiales. Une légère augmentation du taux en SiO_2 dans les éclogites par rapport aux granulites est toutefois décrite pour certains profils, accompagnée parfois de variations de la quantité d'éléments alcalins (Na, K, Rb et Ba) en bordure des zones de cisaillement. Jamtveit et al. (1990) montrent que les réactions minéralogiques qui caractérisent l'éclogitisation prévoient la production de silice en excès. Ces auteurs proposent alors que la silice en excès issue des réactions d'éclogitisation soit partiellement redéposée in situ sous forme de quartz et que l'excédent soit transporté pour précipiter dans des zones de faiblesse telles que les fractures ou les bordures des zones de cisaillement éclogitiques. Rockow et al. (1997) soulignent également le caractère très mobile de la silice et des alcalins (très soluble en phase aqueuse), ces derniers pouvant être lessivés par le fluide éclogitisant de certaines roches où ils sont présents en relativement grande quantité (charnokites ou mangérites par exemple ; Jamtveit et al., 1990). Ainsi, l'augmentation du taux de SiO_2 ainsi qu'en éléments alcalins dans certains échantillons d'éclogite étudiés par ces auteurs par rapport aux granulites initiales, n'est donc pas forcément liée à un apport extérieur par les fluides. En effet, ces variations de concentration peuvent correspondre à une redistribution hétérogène de la silice (et en moindre quantité des éléments

alcalins) à grande échelle en système fermé. Cette interprétation est appuyée par l'observation sur le terrain de veines riches en quartz du faciès éclogitique localisées dans des fractures ou en bordure de zones de cisaillement éclogitiques (Austrheim & Griffin, 1985 ; Andersen et al., 1990 ; Jamtveit et al., 1990 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002 ; Glodny & Austrheim, 2002).

Kühn (2002) a étudié la mobilité des éléments à l'échelle de l'échantillon, en faisant une étude des compositions intégrées produit réactif/produit formé. Il a étudié les zones de réaction : $Di = Omp + Amp$ et montre une augmentation des taux en Na et K dans les zones éclogitiques par rapport au minéral granulitique précurseur. Cette observation démontre une mobilité des éléments à l'échelle de l'échantillon, éléments qui ont pu être transportés d'un site textural à un autre par diffusion volumique et/ou par intervention et circulation de fluides le long des fractures.

Ce qu'implique la présence de marbres

La présence de marbres du faciès éclogitiques constitue une preuve supplémentaire de la redistribution d'éléments par le biais du fluide éclogitisant opérant en système fermé. En effet, une origine métasomatique pour la formation de ces marbres et calc-silicates paraît plausible et est basée sur les relations de terrain et les observations pétrologiques. Ces roches apparaissent orientées parallèlement aux zones de cisaillement calédoniennes. Les zones de cisaillement servent de chenaux pour l'infiltration de fluides hydratés durant le métamorphisme éclogitique et localisent la rétro-morphose (Austrheim, 1987 ; Jamtveit et al., 1990). Certaines des granulites encaissantes, en particulier celles issues d'un protolithe anorthositique, contiennent du scapolite. Les évidences texturales indiquent une déstabilisation du scapolite en carbonates et sulfates de calcium, baryum et strontium durant l'éclogitisation. Ces observations suggèrent que la formation de carbonates dans les éclogites de la nappe de Lindås provient de la déstabilisation du scapolite. Ceci implique que les marbres représentent le produit du métasomatisme et précipitent à partir de fluides le long des zones de cisaillement durant le métamorphisme de haute pression (Boundy et al., 2002). Ce processus implique une redistribution à l'échelle locale du strontium en particulier.

II.7 Contraintes Géochronologiques

L'ensemble des données géochronologiques obtenues sur les roches de la nappe de Lindås sont regroupées dans le tableau II-2, et la distribution de ces âges en fonction du système géochronologique utilisé, est visualisée dans la figure II-9. La répartition des âges obtenus montre une distinction claire entre les deux événements métamorphiques qui ont affecté la nappe de Lindås : l'événement Grenvillien et l'événement Calédonien.

II.7.a L'âge des intrusions magmatiques

Des datations Rb/Sr sur roches totales (Austrheim, 1990 ; Bingen et al., 2001) ainsi que des datations de cœurs magmatiques de zircons par la méthode U/Pb (Bingen et al., 1998 ; 2001) distinguent deux événements magmatiques pré-métamorphiques qui ont affecté le complexe anorthositique de la nappe de Lindås (Tableau II-2 ; Figure II-9). La mise en place des plutons granitiques (charnokites) est datée à 1237^{+43}_{-35} Ma par la méthode U/Pb sur zircons (5 fractions) et à 1254 ± 54 Ma par la méthode Rb/Sr sur roche totale (10 échantillons). L'intrusion plus tardive de jotunite et mangérite précède le métamorphisme granulitique et est datée entre 957 et 945 Ma par ces deux méthodes radiométriques (zircons analysés par la méthode U/Pb en fraction ou en in situ par Bingen et al. (1998 ; 2001) ; 17 échantillons de jotunites analysés par la méthode Rb/Sr par Austrheim (1990) et Bingen et al. (2001) ; Tableau II-2 ; Figure II-9).

II.7.b L'âge de la granulitisation

Les âges obtenus pour l'événement granulitique s'échelonnent entre 950 et 830 Ma, toutes méthodes confondues (Tableau II-2 ; Figure II-9). L'âge retenu pour le pic du métamorphisme granulitique est de *c.* 930 Ma obtenu à partir de datations U/Pb sur fractions de zircons (TIMS) ou par analyses ponctuelles (SIMS) de zircons (Bingen et al., 1998 ; 2001 ; Tableau II-2 ; Figure II-9). Les âges plus jeunes sont interprétés en terme d'âge de refroidissement (Burton et al., 1995 ; Kühn et al., 2000 ; Bingen et al., 2001). Des âges moyens ont été calculés à partir des données regroupées dans la littérature grâce à la fonction « moyenne pondérée » du programme Isoplot (Ludwig, 2001). Les calculs ont été effectués séparément pour chaque système radiométrique en utilisant les âges notés par une astérisque dans le tableau II-2. Les âges moyens obtenus sont de : *c.* 929.5 ± 3.9 Ma (âge moyen (a)) pour la méthode U/Pb sur zircon (Bingen et al., 1998 ; 2001) ; *c.* 906 ± 17 Ma (âge moyen (c)) pour la

Méthode	Type d'échantillon	Minéraux analysés	Age	Interprétation	Référence
U/Pb sur minéraux					
	Coronite	Pl, 3 Grt, 2 Cpx	1150 ± 5	?	Burton et al., 1995
	Marbres du faciès élogitique et amphibolite	min. éclo. : 2 Ep, Aln, Ttn ; min. amphi. : 1 Ttn	462 ± 42	âge non significatif, utilisation de minéraux provenant de roches de faciès différents	Boundy et al., 1997b
U/Pb sur zircons (TIMS)					
	Charnokite	5 fractions	1237 ± 43 25	intrusion du pluton granitique	Bingen et al., 1998, 2001
	Jotunite - Mangérite amphibolitisée	1 fraction	957 ± 11	intrusion de Jotunite et Mangérite	Bingen et al., 1998, 2001
	amphibolite	5 fractions	951 ± 10 4	intrusion de Jotunite et Mangérite	Bingen et al., 1998, 2001
	Jotunite - Mangérite amphibolitisée	5 fractions	951 ± 2	intrusion de Jotunite et Mangérite	Bingen et al., 1998, 2001
	Jotunite granulitisée	1 fraction	944 ± 2	âge de mélange (cœur magmatique bordure métamorphique)	Bingen et al., 1998, 2001
	Eclogite de type IV	2 mono-grains de zircon	940 ± 11	âge de mélange (cœur magmatique bordure métamorphique)	Boundy et al., 1997b
* (a)	Jotunite - Mangérite amphibolitisée	2 fractions	933 ± 2	granulitisation	Bingen et al., 1998, 2001
* (a)	Charnokite	5 fractions	932 ± 28 36	granulitisation	Bingen et al., 1998, 2001
* (a)	Granulite à grenats	6 fractions	929 ± 1	granulitisation	Bingen et al., 1998, 2001
* (a)	Eclogite de type I	6 fractions	917 ± 7	refroidissement	Bingen et al., 1998, 2001
* (a)	Eclogite de type I	4 fractions	895 ± 19 18	refroidissement	Bingen et al., 1998, 2001
		âge moyen (a)	929.5 ± 3.9		
	amphibolite	5 fractions	557 ± 170	perte en Plomb liée à l'éclogitisation	Bingen et al., 1998, 2001
* (b)	Eclogite de type V	2 zircons	428 ± 49	éclogitisation	Boundy et al., 1997b
* (b)	Eclogite de type I	4 fractions	423 ± 16 17	éclogitisation	Bingen et al., 1998, 2001
* (b)	Eclogite de type I	6 fractions	419 ± 4	éclogitisation	Bingen et al., 1998, 2001
* (b)	trondhjemite	3 fractions	418 ± 9	éclogitisation	Kühn, 2002
		âge moyen (b)	421.8 ± 7.5		
U/Pb sur zircons (SIMS)					
	Jotunite granulitisée	cœur 5 points	952 ± 32	intrusion de Jotunite et Mangérite	Bingen et al., 2001
* (a)	Jotunite granulitisée	cœur 16 points	950 ± 26	intrusion de Jotunite et Mangérite	Bingen et al., 2001
	Jotunite granulitisée	bordure 9 points	924 ± 58	granulitisation	Bingen et al., 2001
	Eclogite de type I	coeur 6 points	934-777 ± 36- 32	granulitisation et perte en plomb	Bingen et al., 2001
* (b)	Eclogite de type I	bordure 8 points	455 ± 29	éclogitisation	Bingen et al., 2001
Sm/Nd					
* (c)	Coronite	Grt, Cpx	926 ± 6	refroidissement	Burton et al., 1995
* (c)	Coronite	Pl, Cpx, 3 Grt	912.2 ± 4.3	refroidissement	Burton et al., 1995
* (c)	Coronite	Pl, 2 Cpx, 4 Grt	912 ± 18	refroidissement	Cohen et al., 1988
* (c)	Coronite	2 Pl, 2 Cpx, 2 Grt	907 ± 9	refroidissement	Cohen et al., 1988
* (c)	Coronite	Cpx, Grt	905 ± 37	refroidissement	Cohen et al., 1988
* (c)	Coronite	Cpx, Grt	896 ± 31	refroidissement	Cohen et al., 1988
* (c)	Coronite	Grt, Pl	895 ± 7.5	refroidissement	Burton et al., 1995
* (c)	Coronite	Grt, Pl	863.8 ± 7.5	refroidissement	Burton et al., 1995
		âge moyen (c)	906.0 ± 17		
	Eclogite de type IV	Ph, Omp, RT	507 ± 109	âge mélange (RT n'est pas à l'équilibre, cf. grenats granulitiques)	Cohen et al., 1988
	Veine à quartz du faciès élogitique	Grt, RT	440 ± 12	âge mélange (grenats en partie granulitiques)	Boundy et al., 1997b
* (d)	Pegmatite	Grt, Rt	431.6 ± 5.1	intrusion liée à de la fusion partielle durant l'éclogitisation	Kühn, 2002
* (d)	Pegmatite	Grt, Ep	422 ± 17	intrusion liée à de la fusion partielle durant l'éclogitisation	Kühn, 2002
* (d)	Veine à quartz du faciès élogitique	6 minéraux élogitiques	422 ± 10	éclogitisation	Glodny & Austrheim, 2002
		âge moyen (d)	426.1 ± 6.5		

Méthode	Type d'échantillon	Minéraux analysés	Age	Interprétation	Référence
Ar/Ar par paliers de température					
* (e)	Eclogite de type IV	population de phengites	462.6 ± 0.8	excès d'argon	Boundy et al., 1996
* (e)	Eclogite de type II	population de phengites	451.3 ± 1.1	excès d'argon	Boundy et al., 1996
* (e)	Eclogite à amphiboles	population d'amphiboles	447.7 ± 4.2	excès d'argon	Boundy et al., 1996
* (e)	dyke granitique intrudé dans granulites	population de biotites	433 ± 3	excès d'argon	Fossen & Dunlap, 1998
* (e)	eclogite	monograin phengite	429.2 ± 1	excès d'argon	Boundy et al., 1996
* (e)	eclogite	monograin phengite	432.6 ± 1	excès d'argon	Boundy et al., 1996
		âge moyen (e)	446 ± 16		
Ar/Ar laser					
* (f)	Eclogite de type IV	phengite 36 points	547.8 ± 4.1	excès d'argon	Boundy et al., 1997a
* (f)	Eclogite de type IV	phengite 63 points	544.4 ± 2.4	excès d'argon	Boundy et al., 1997a
* (f)	Eclogite de type IV	phengite 21 points	444.2 ± 1.9	excès d'argon	Boundy et al., 1997a
* (f)	Eclogite de type IV	phengite 26 points	443.3 ± 1.7	excès d'argon	Boundy et al., 1997a
		âge moyen (f)	471 ± 83		
Rb/Sr					
	Charnokite	10 RT	1254 ± 54	intrusion du pluton granitique	Austrheim, 1990, Bingen et al., 2001
	Jotunite granulitisée	17 RT	945 ± 33	intrusion de Jotunite et Mangérite	Austrheim, 1990, Bingen et al., 2001
	Coronite	Pl, 2 grt, Cpx	923.8 ± 6.8	refroidissement	Burton et al., 1995
* (g)	Lerhzolite granulitisée	Cpx, Phl, Rt	882 ± 9	refroidissement	Kühn et al., 2000
	Granulites	Pl, Cpx, RT	873 ± 51	refroidissement déséquilibre isotopique	Austrheim & Råheim, 1981
* (g)	Lerhzolite granulitisée	Amp, Phl	857 ± 9	refroidissement	Kühn et al., 2000
* (g)	Lerhzolite granulitisée	2 Phl, Cpx, Amp, Ap, RT	842 ± 12	refroidissement	Kühn et al., 2000
* (g)	Websterite granulitisée	Cpx, Pl, RT, Phl, Opx	835 ± 7	refroidissement	Kühn et al., 2000
		âge moyen (g)	852 ± 26		
* (h)	Pegmatite amphibolitisée	6 Ms, 2 Pl	428 ± 5.5	intrusion liée à de la fusion partielle durant l'éclogitisation	Kühn, 2002
* (h)	Pegmatite amphibolitisée	6 Ms	426.4 ± 4.9	intrusion liée à de la fusion partielle durant l'éclogitisation	Kühn, 2002
* (h)	Veine à quartz du faciès éclogitique	6 minéraux du faciès éclogitique	425.2 ± 3.5	éclogitisation	Glodny & Austrheim, 2002
* (h)	Pegmatite amphibolitisée	2 Pl, 3 Ms, 2 Ep, Rt	422 ± 5.8	intrusion liée à de la fusion partielle durant l'éclogitisation	Kühn, 2002
* (h)	Eclogite de type IV	Cpx, Grt, Ph, Rt	421 ± 68	éclogitisation	Cohen et al., 1988
		âge moyen (h)	424.5 ± 5.5		
* (i)	Amphibolite	6 minéraux du faciès amphibolitique	412.9 ± 4.4	amphibolitisation	Glodny & Austrheim, 2002
* (i)	Jotunite amphibolitisée	Ap, Amp, Bt	409 ± 8	amphibolitisation	Austrheim, 1990, Bingen et al., 2001
* (i)	Mangérite amphibolitisée	Bt, Pl, Hb, Ap, RT	408 ± 7	amphibolitisation	Austrheim & Råheim, 1981
		âge moyen (i)	411.4 ± 3.4		

*Tableau II-2 : Compilation des différentes données géochronologiques disponibles dans la littérature concernant les roches de la nappe de Lindås (Arc de Bergen, Norvège). Les données sont regroupées par système radiochronologique et classées par âge décroissant. Différentes indications fournies par les auteurs, relatives à l'obtention de ces âges radiochronologiques sont reportées : type d'échantillon, types de minéraux analysés, interprétation de l'âge. Des âges moyens ont été calculés pour chaque événement métamorphique (granulitisation, éclogitisation et amphibolitisation) et pour chaque système radiochronologique en utilisant la fonction moyenne pondérée du programme Isoplot (Ludwig, 2001). Les données prises en compte pour le calcul de ces âges moyens sont signalées par le signet *(x), où (x) se réfère à l'âge moyen (x).*

méthode Sm/Nd sur grenats et autres minéraux (Cohen et al., 1988 ; Burton et al., 1995) et de *c.* 852 ± 26 Ma (âge moyen (g)) pour la méthode Rb/Sr sur phlogopite et autres minéraux (Kühn et al., 2000). La séquence des âges en fonction du système radiométrique utilisé est en accord avec des températures de fermeture progressivement décroissantes de chacun des systèmes considérés (i.e. T_f entre 800°C et 900°C pour les zircons dans le système U/Pb (Mezger et al., 1992 ; Lee et al., 1997), T_f entre 700°C et 850°C pour les grenats dans le système Sm/Nd (Jagoutz, 1988 ; Hensen & Zhou, 1995 ; Van Orman et al., 2002) et T_f entre 350°C et 450°C pour les phlogopites dans le système Rb/Sr (Vershure et al., 1980 ; Del Moro et al., 1982 ; Hammouda & Cherniak, 2000)) et favorise de ce fait l'interprétation de ces âges en terme d'âge de refroidissement. La compilation de toutes ces données permet d'estimer un taux de refroidissement moyen de $5.96 \pm 1.2^\circ\text{C Ma}^{-1}$ en utilisant la régression de York du programme Isoplot. Ce taux est calculé en considérant l'âge moyen obtenu par la méthode U/Pb sur zircon comme l'âge de la cristallisation des granulites à des conditions de température moyenne de $862.6 \pm 87.5^\circ\text{C}$ (Tableau II-1 ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Kühn, 2002), l'âge moyen obtenu par la méthode Sm/Nd sur grenats comme un âge de refroidissement à la température moyenne de $775 \pm 75^\circ\text{C}$ (Jagoutz, 1988 ; Hensen & Zhou, 1995 ; Van Orman et al., 2002), et l'âge moyen obtenu par la méthode Rb/Sr sur phlogopite comme un âge moyen de refroidissement à la température $350 \pm 50^\circ\text{C}$ (Vershure et al., 1980 ; Del Moro et al., 1982 ; Hammouda & Cherniak, 2000). Ces données sont reportées sur la Figure II-10. Le taux de refroidissement ainsi calculé est relativement proche de celui estimé par Burton et al. (1995) de 4°C Ma^{-1} (la marge d'erreur n'est pas indiquée par les auteurs) pour le refroidissement post-granulitisation dans la nappe de Lindås. Ces auteurs ont calculé ce taux de refroidissement en effectuant des datations Rb/Sr et Sm/Nd sur différentes paires de minéraux (grenat-plagioclase et grenat-diopside), et pour des minéraux de différentes tailles. A chaque âge Rb/Sr ou Sm/Nd obtenu pour une paire de minéraux, ils ont attribué une température correspondant à la température de fermeture du système radiométrique utilisé, calculée pour les différentes tailles des grains analysés.

II.7.c L'âge de l'éclogitisation

L'âge de l'éclogitisation est relativement bien contraint par les données géochronologiques obtenues par les méthodes U/Pb sur zircon, (Bingen et al., 1998 ; 2001 ; Kühn, 2002), Sm/Nd sur minéraux (Kühn, 2002 ; Glodny et Austrheim, 2002) et Rb/Sr sur minéraux (Cohen et al., 1988 ; Kühn, 2002 ; Glodny et Austrheim, 2002). Les moyennes des âges obtenus (Tableau

II-2 ; Figure II-9) sont de : 421.8 ± 7.5 Ma (âge moyen (b)) pour la méthode U/Pb ; 426.1 ± 6.5 Ma (âge moyen (d)) pour la méthode Sm/Nd et 424.5 ± 5.5 Ma (âge moyen (h)) pour la méthode Rb/Sr. Le fait que tous les systèmes isotopiques utilisés fournissent un âge moyen voisin de *c.* 425 Ma, permet de considérer cet âge comme correspondant à l'âge de formation des éclogites. La formation très rapide des éclogites (§II.5.b), ainsi que leur exhumation probablement relativement rapide (les éclogites étant très faiblement remaniées par le métamorphisme rétrograde) n'a vraisemblablement pas permis une diffusion volumique efficace qui aurait été en faveur de l'enregistrement d'âges de refroidissement. Certains âges plus vieux que *c.* 425Ma (Tableau II-2 ; Figure II-9) obtenus par ces méthodes sont interprétés comme des âges de mélange entre minéraux granulitiques et minéraux éclogitiques (Cohen et al., 1988 ; Boundy et al., 1997b ; Bingen et al., 2001).

Les âges obtenus par la méthode Ar/Ar sur micas et amphiboles (Tableau II-2 ; Figure II-9 ; Boundy et al., 1996 ; 1997a ; Fossen & Dunlap, 1998) s'échelonnent de 429 à 548 Ma. Une moyenne à 446 ± 16 Ma (âge moyen (e)) est obtenue pour les âges correspondant à des échantillons analysés en dégazage par palier de température. La moyenne des âges Ar/Ar mesurés par méthode ponctuelle est de 471 ± 83 Ma (âge moyen (f)). La dispersion et le vieillissement des âges sont attribués à l'incorporation hétérogène d'³⁹Ar en excès transporté par les fluides lors de la cristallisation des minéraux éclogitiques (Boundy et al., 1997a).

II.7.d L'âge de l'amphibolitisation

L'âge de l'amphibolitisation rétrograde est contraint par des datations Rb/Sr sur minéraux amphibolitiques (Tableau II-2, Figure II-9 ; Austrheim & Råheim, 1981 ; Austrheim, 1990 ; Bingen et al., 2001 ; Glodny et Austrheim, 2002). La moyenne de ces âges est de 411.1 ± 3.4 Ma (âge moyen (i)), et correspond vraisemblablement à l'âge de cristallisation des minéraux associés à la paragenèse amphibolitique. Dans ce cas une vitesse d'exhumation post-éclogitisation des roches de la nappe de Lindås peut être estimée. Une vitesse maximale de 2.4 mm/a est calculée en considérant le pic de pression dans le faciès éclogitique à 21kbar (Tableau II-1 ; Jamtveit et al., 1990) atteint à *c.* 425 Ma, la rétro-morphose dans le faciès amphibolitique à une pression minimale de 10kbar (Tableau II-1 ; Boundy et al., 1996) atteinte à *c.* 411Ma ; et une densité de croûte moyenne de 3.0 g/cm^3 (Austrheim, 1987).

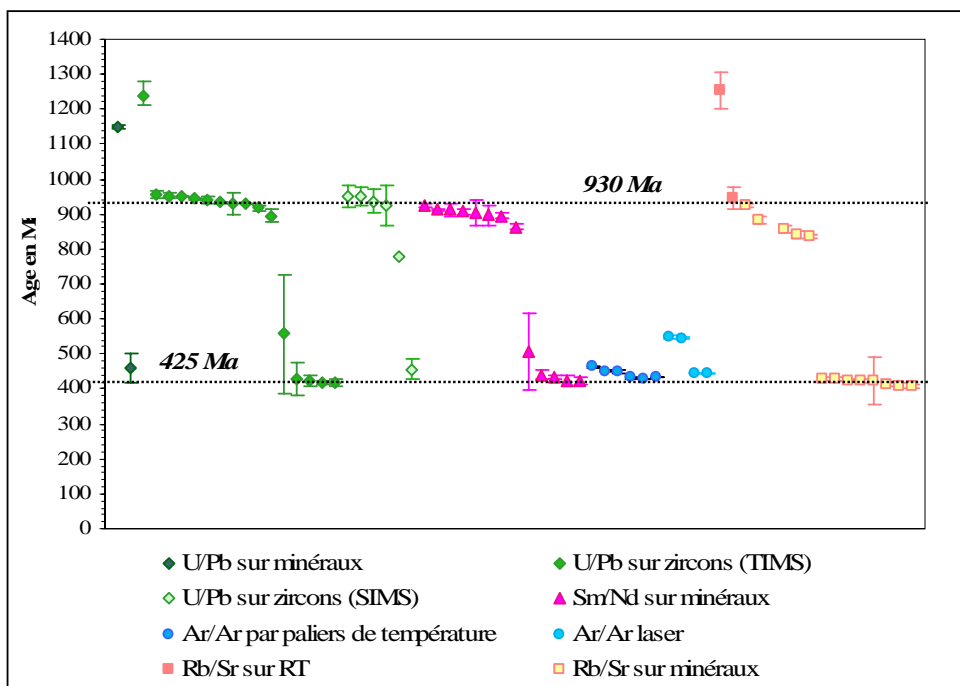


Figure II-9 : Compilation graphique des données géochronologiques publiées pour les roches de la nappe de Lindås (Arc de Bergen, Norvège). Les données, détaillées dans le tableau II-2, sont classées selon le radiochronomètre utilisé et la procédure analytique employée. SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometer, TIMS – Thermo-Ionisation Mass Spectrometer, RT – roche totale.

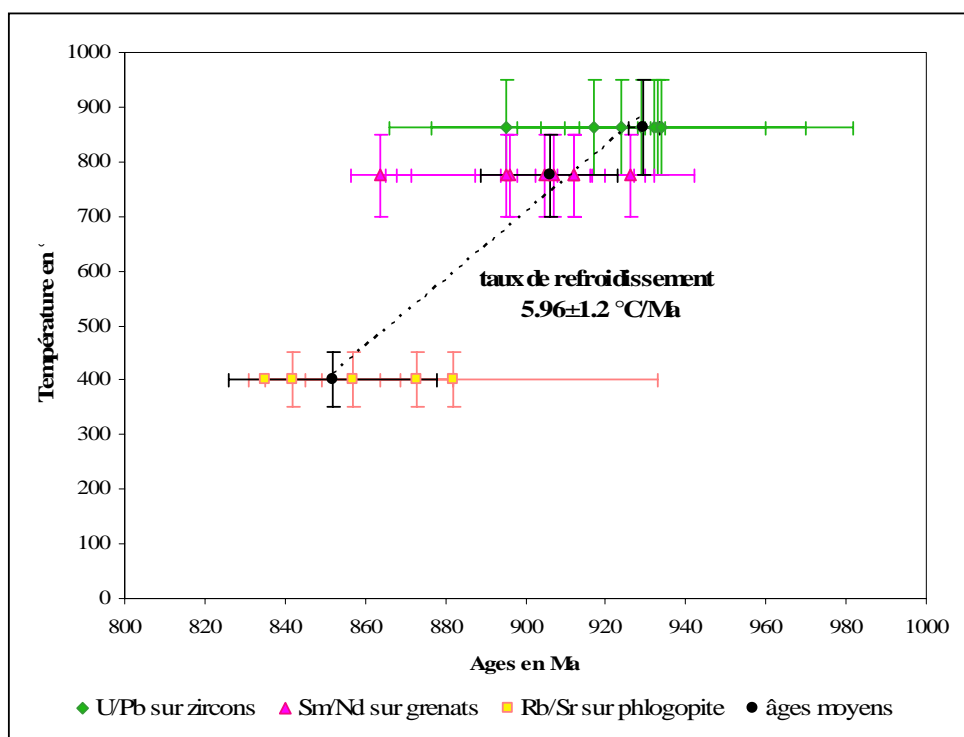


Figure II-10: Estimation du taux de refroidissement enregistré par les granulites de la nappe de Lindås après leur cristallisation. Les données de la littérature considérées (voir détail dans le texte) sont classées selon la méthode géochronologique utilisée. Les âges obtenus par les différentes méthodes sont reportés en fonction de la température de fermeture du système radiochronologique utilisé. Les âges moyens se référant à chacune des méthodes ont été calculés en utilisant la fonction « moyenne pondérée » du programme Isoplot (Ludwig, 2001). Le taux de refroidissement a été estimé à partir des âges moyen par régression linéaire (régression de York du programme Isoplot).

II.8 Evolution géodynamique de la nappe de Lindås

La suite anorthositique de la nappe de Lindås a été formée à partir de plusieurs « pulses » magmatiques. La mise en place des jotunites-mangérites constitue l'arrivée de magma la plus tardive à environ 950 Ma. Les charnokites de la nappe de Lindås sont synchrones d'une intrusion gabbroïque dans la nappe de Jotun (1252^{+28}_{-25} Ma ; Schärer, 1980).

L'âge de la granulitisation dans la nappe de Lindås (c. 930 Ma) coïncide avec une phase de granulitisation visible dans la région de Rogland dans le Sud de la Norvège (Bingen & Van Breemen, 1998) et est, de plus, proche de l'âge du métamorphisme dans la nappe de Jotun (c. 910Ma ; Schärer, 1980).

Le démarrage de la collision scandienne continent-continent entre la plaque Laurentia et la plaque Baltica est estimé entre 430 et 420 Ma (Torsvik, 1998 ; Cocks & Torsvik, 2002). L'âge de l'éclogitisation dans la nappe de Lindås (c. 425 Ma) coïncide avec cette phase d'initiation de la collision et précède l'éclogitisation dans les WGR d'environ 25 Ma. La nappe de Lindås dérive de la marge de la Baltica (Milnes et al., 1997 ; Andersen et al., 1998 ; Bingen et al., 2001 ; Corfu & Andersen, 2002). Ainsi, le métamorphisme de haute pression enregistré dans celle-ci est relié à la subduction de la marge Baltique sous la Laurentia, jusqu'à des profondeurs d'au moins 70 km (18-21 kbar). Il semble clair que la nappe de Lindås représente une même section crustale. Cependant des différences dans le degré de métamorphisme ont été révélées (Kühn, 2002). Les unités de l'Ouest représentent des parties de la croûte subductée à des profondeurs supérieures à celles de l'Est en accord avec une subduction à vergence Ouest.

Les données géochronologiques suggèrent que l'exhumation de la nappe de Lindås dans des niveaux crustaux moyens (faciès amphibolitique) s'effectue aux alentours de 410 Ma, ce qui implique une exhumation en contexte convergent relativement rapide de 2.4 mm/a au maximum (§II.7.d).

***C**hapitre 3 :*

Apport de l'étude pétrologique

I	Présentation des échantillons	128
II	Etude pétrologique de l'échantillon NOK10a.....	131
II.1	<i>Présentation de l'échantillon NOK10a.....</i>	<i>131</i>
II.2	<i>Caractérisation des réactions minéralogiques associées au métamorphisme de haute pression</i>	<i>133</i>
II.2.a	Identification des réactions d'éclogitisation dans les différents sites texturaux	133
	Les coronites	133
	Bandes de cisaillement à épidote	135
	Bande de cisaillement à grenat et omphacite	137
	Lentilles de quartz	137
II.2.b	Progression de l'amphibolitisation	138
II.3	<i>Composition des phases minérales</i>	<i>138</i>
II.3.a	Les épidotes.....	138
II.3.b	Les grenats	139
II.3.c	Les micas	141
	Composition générale des micas blancs	141
	Rappel sur la cristallographie des micas dioctaédriques, et interprétation des variations en potassium	144
	Le baryum	147
	Comparaison des phengites en fonction de leur site textural	148
II.3.d	Les autres phases minérales : clinopyroxène, amphibole, disthène et plagioclase	151
III	Etude pétrologique de l'échantillon NOK10d	151
III.1	<i>Présentation de l'échantillon NOK10d.....</i>	<i>151</i>
III.2	<i>Description des assemblages minéralogiques en fonction des sites texturaux</i>	<i>153</i>
III.2.a	Les yeux à omphacite et à grenat.....	153
III.2.b	Bandes de cisaillement riches en phengite	153
III.2.c	La zonation des grenats	155
III.2.d	Traces de l'amphibolitisation	155
III.3	<i>Composition des phases minérales</i>	<i>157</i>
III.3.a	Les épidotes.....	157
III.3.b	Les grenats.....	157
III.3.c	Les micas	160
III.3.d	Les autres phases minérales : clinopyroxène, plagioclase et amphibole	161
IV	Synthèse des observations.....	164

I Présentation des échantillons

Parmi un vaste échantillonnage effectué sur l'île d'Holsnøy dans l'arc de Bergen, deux échantillons appartenant à la nappe de Lindås ont été sélectionnés pour l'étude proposée. Ces échantillons ont été retenus sur la base de critères minéralogiques, structuraux et en fonction de la nature des protolithes. Pour notre étude, ils devaient avoir enregistré l'éclogitisation de façon pénétrative ainsi que la déformation ductile associée aux fluides. Ceci étant essentiel afin de comparer, entre autres, le comportement des systèmes isotopiques dans de telles roches avec celui décrit par Khün et al. (2000) pour des lentilles de lherzolite présentes au sein de la nappe de Lindås non déformées et n'ayant pas enregistré l'éclogitisation. En outre, ils devaient contenir des micas en suffisamment grande quantité pour effectuer des études Rb/Sr et Ar/Ar détaillées, des grenats pauvres en inclusion pour faciliter l'analyse Sm/Nd, et être issus de roches de nature différente afin d'évaluer l'importance de la composition chimique globale sur le comportement des systèmes isotopiques. Les deux échantillons répondant à ces critères ont été récoltés à quelques mètres de distance dans un affleurement de brèche éclogitique (éclogites de type III ; coordonnées GPS : 60° 35,321' – 5° 00,199').

L'échantillon NOK10a provient de la bordure d'un boudin granulitique marqué par un fort cisaillement éclogitique et est issu d'un protolithe de type anorthosite. L'échantillon NOK10d a été prélevé au cœur d'une zone de cisaillement éclogitique et est issu d'un protolithe de type gabbro. Les différences de composition chimique en éléments majeurs entre ces deux roches sont illustrées sous forme d'histogramme dans la figure III-1 (Tableau III-1, les tableaux de valeurs de ce chapitre sont regroupés dans l'annexe 3). L'échantillon NOK10a est plus riche en aluminium et calcium, alors que NOK10d est plus riche en fer et en potassium. La différence de composition chimique entre ces deux échantillons impose un assemblage minéralogique distinct. La figure III-2 compare la composition en Al_2O_3 et SiO_2 des échantillons étudiés avec celle d'autres éclogites ou granulites identifiées en tant que gabbro, anorthosite ou jotunite dans la nappe de Lindås par Rockow et al. (1997). Dans ce diagramme, l'échantillon NOK10a est positionné à proximité du champ des anorthosites, et l'échantillon NOK10d est légèrement décalé du champ des gabbros avec des concentrations en SiO_2 et Al_2O_3 un peu plus faibles que les roches d'origine gabbroïque analysées par Rockow et al. (1997).

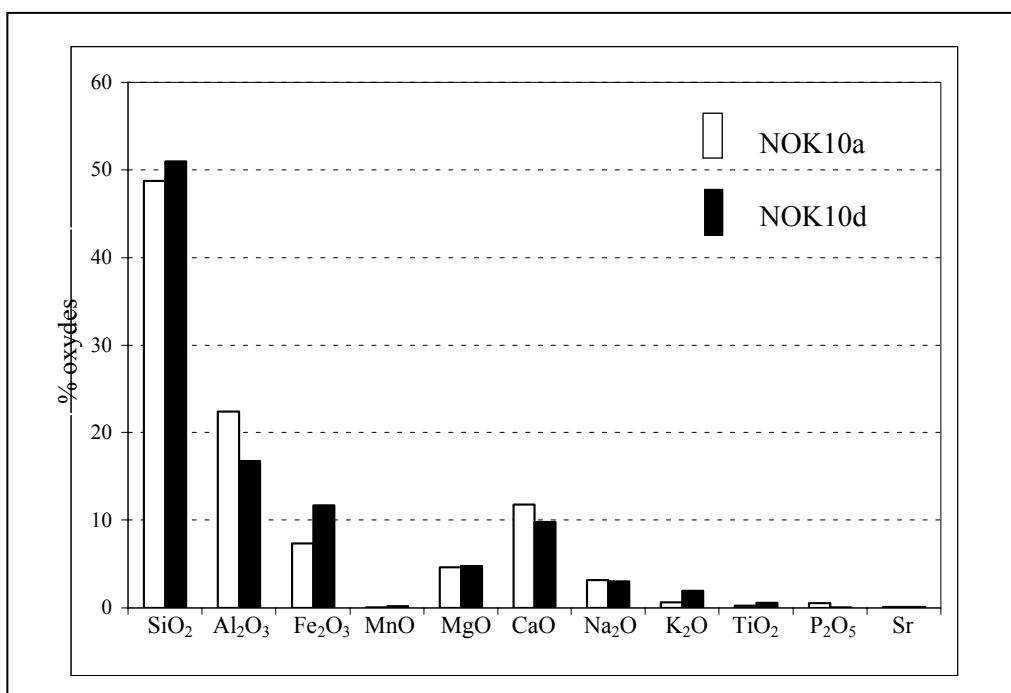


Figure III-1 : Histogramme comparant la composition en éléments majeurs des échantillons NOK10a et NOK10d.

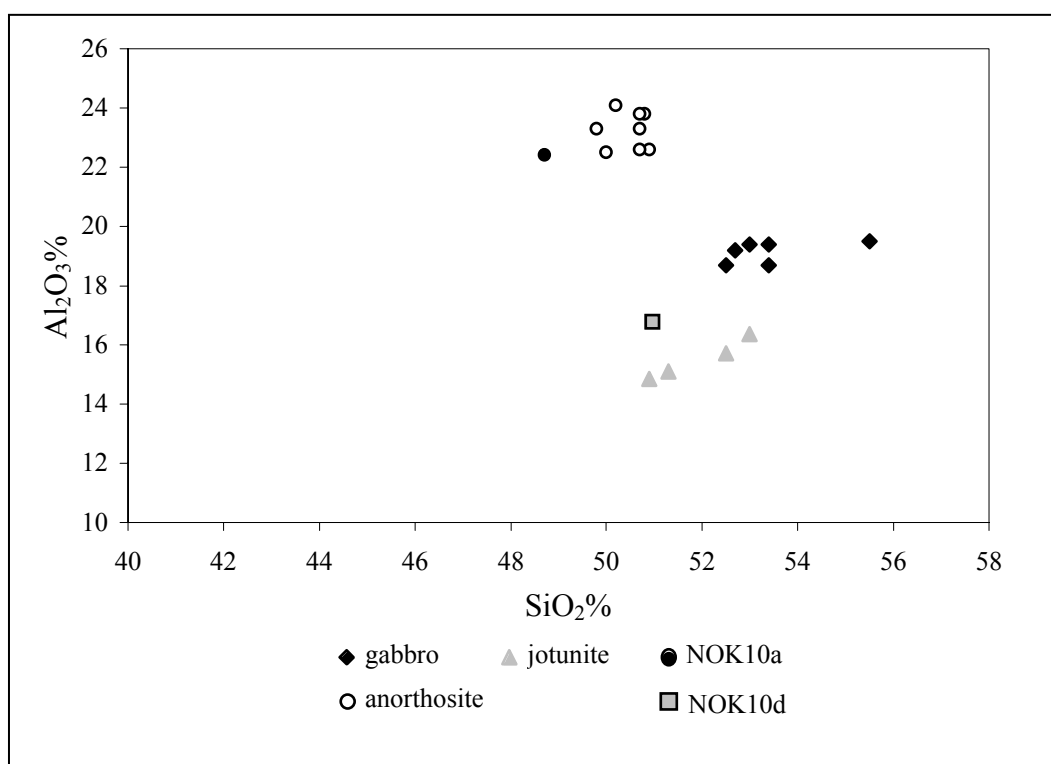
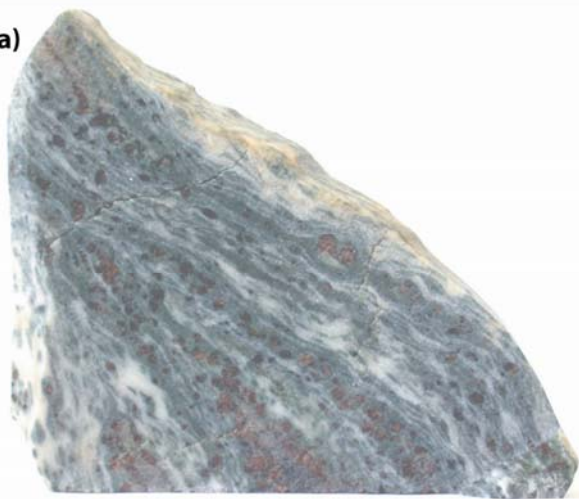


Figure III-2 : Diagramme Al₂O₃ vs. SiO₂ comparant la composition des échantillons analysés (NOK10a et NOK10d) à celles de gabbros, anorthosites et jotunites de la nappe de Lindås (données de Rockow et al., 1997).

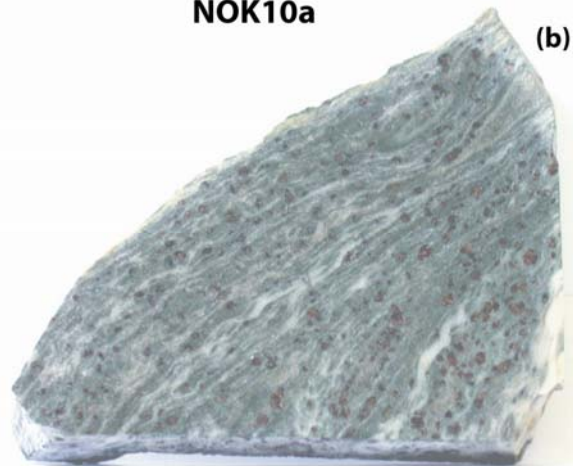
(a)



1 cm

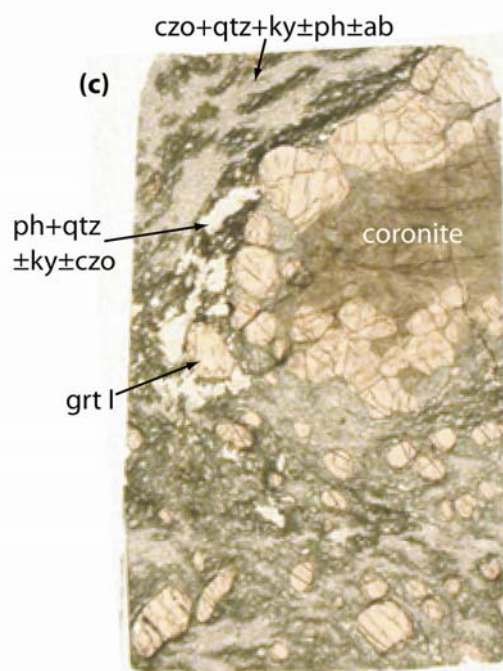
NOK10a

(b)



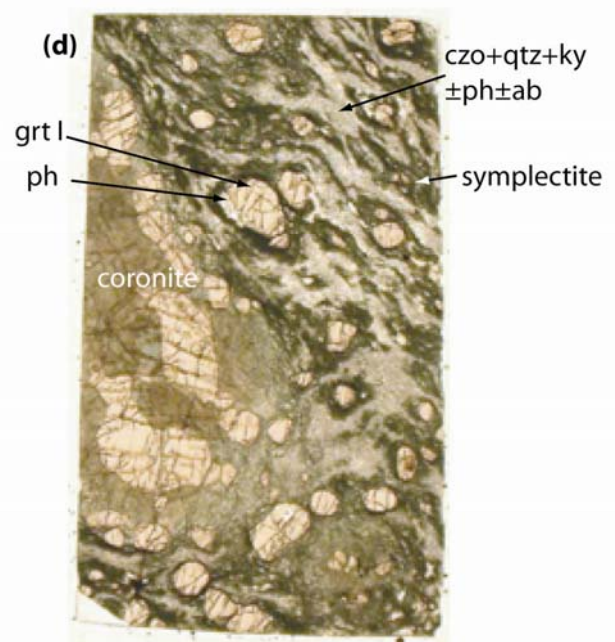
1 cm

(c)



2.5mm

(d)



2.5mm

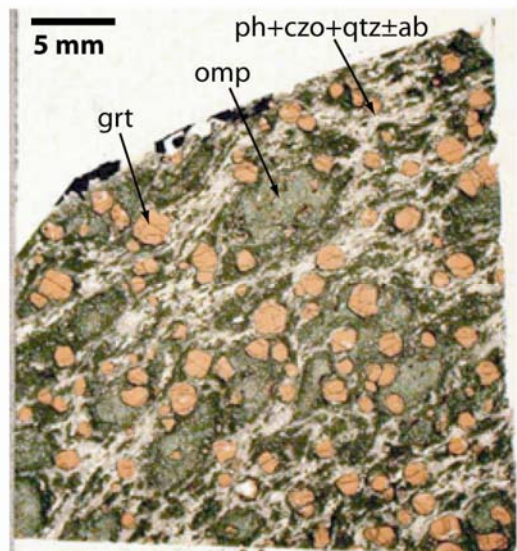
NOK10d

(e)



2 cm

(f)



5 mm

La première partie du travail a été de caractériser du mieux possible les assemblages écloogitiques et d'identifier les réactions minéralogiques mises en jeu, afin d'établir les relations entre la composition en éléments majeurs et en trace des phases écloogitiques et celle des minéraux granulitiques précurseurs. Ces corrélations nous apportent des informations sur le flux des éléments lors de l'éclogitisation et un ordre de grandeur quant à la distance de transport des éléments.

II Etude pétrologique de l'échantillon NOK10a

II.1 Présentation de l'échantillon NOK10a

L'échantillon NOK10a présente une texture complexe qui peut être appréciée sur les figures III-3a et b. Cet échantillon contient des reliques de coronites fortement étirées et déformées dans le cisaillement écloogitique. La foliation écloogitique est très marquée et soulignée par une alternance de lits blancs et verts, reliques de l'ancien litage granulitique caractérisé par une alternance de lits à grenat et diopside et de lits à plagioclase. Des clichés de sections épaisses de cet échantillon (150 μm) permettent une bonne visualisation de sa structure (Figures III-3c et d). Quatre grand types de structure peuvent être définis :

- des structures coronitiques,
- des bandes de cisaillement claires, riches en épidote, quartz et disthène (des plagioclases et micas blancs sont également présents),
- des lentilles de quartz à micas blancs et disthène,
- des yeux de grenat, entourés de symplectites.

Figure III-3 (page de gauche) : Clichés des échantillons étudiés. (a)-(b) photographies prises en lumière naturelle de l'échantillon macroscopique NOK10a prélevé en bordure d'un boudin granulitique. Le litage défini par des alternances de lits clairs et sombres souligne la foliation écloogitique. Ce litage formé de minéraux écloogitiques est hérité de l'ancienne structure granulitique. Des coronites héritées de la structure granulitique sont également visibles sur ces photos. (c)-(d) photographies prises en lumière naturelle de deux sections épaisses (150 μm) de l'échantillon NOK10a. Les différentes structures et assemblages identifiés sont précisés sur les clichés. (e) photographie prise en lumière naturelle de l'échantillon macroscopique NOK10d prélevé au cœur d'une zone de cisaillement écloogitique. (f) photographie prise en lumière naturelle d'une section épaisse (150 μm) représentative de l'échantillon NOK10d. La foliation écloogitique est définie par l'assemblage phengite + épidote + quartz isole des yeux à omphacite et grenat.

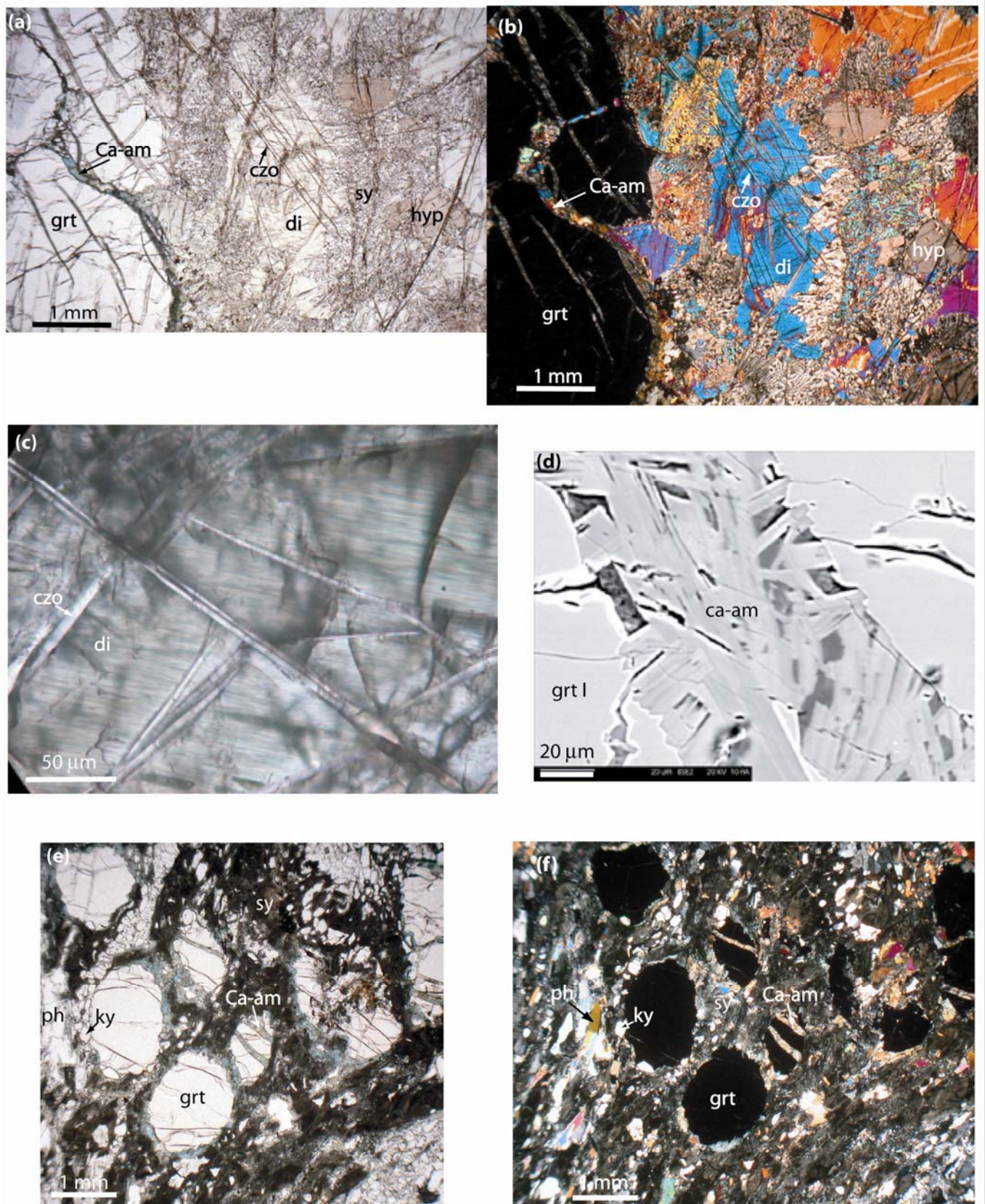


Figure III-4

II.2 Caractérisation des réactions minéralogiques associées au métamorphisme de haute pression

II.2.a Identification des réactions d'éclogitisation dans les différents sites texturaux

Les coronites

Les coronites sont des structures en ellipse de 1 cm de large environ, orientées dans la foliation éclogitique. Le coeur des coronites est composé majoritairement de diopside, et en moindre quantité d'hypersthène. Cette structure est délimitée par une couronne de grenats (Figure III-3c et d). Cet assemblage correspond à la deuxième couronne décrite pour les différents stades de formation des coronites, marquant le stade le plus avancé de leur formation (Chap. 2, §II.3.a ; Griffin, 1972 ; Griffin & Heier, 1973 ; Cohen et al., 1988). Au sein de ces coronites, les pyroxènes sont fortement déstabilisés en réponse au métamorphisme de haute pression. L'éclogitisation de cette structure est marquée par l'exsolution d'aiguilles d'épidote d'une dizaine de microns de large dans les diopsides et la conversion partielle des diopsides en omphacite (symplectites ; Figures III-4a à c). Des amphiboles calciques apparaissent entre les joints de grain des grenats et dans des fractures de grenats, signe de l'altération amphibolitique de ceux-ci.

Figure III-4 (page de gauche) : Clichés pris en lumière naturelle (LN), lumière polarisée (LP) et retrodiffusée (RD) de lames minces (30 µm) de l'échantillon NOK10a. (a, LN)-(b, LP) Détail d'une structure coronitique composée au cœur de diopside et hypersthène et soulignée par une couronne de grenats. Les pyroxènes hérités de l'assemblage granulitique réagissent partiellement pour cristalliser des minéraux éclogitiques. Des aiguilles d'épidote apparaissent sous forme d'exsudats et des symplectites se forment en bordure de grain. (c, LN) Zoom sur les exsolutions d'épidote dans les diopsides des coronites. (d, RD) Détail d'une veine à amphibole calcique rétrograde recoupant un grenat hérité de la paragenèse granulitique. (e, LN)-(f, LP) Zone marquée par l'amphibolitisation. Les omphacites sont intégralement déstabilisées en symplectites et les grenats sont remplacés par des amphiboles aux bordures de grain et dans les fractures.

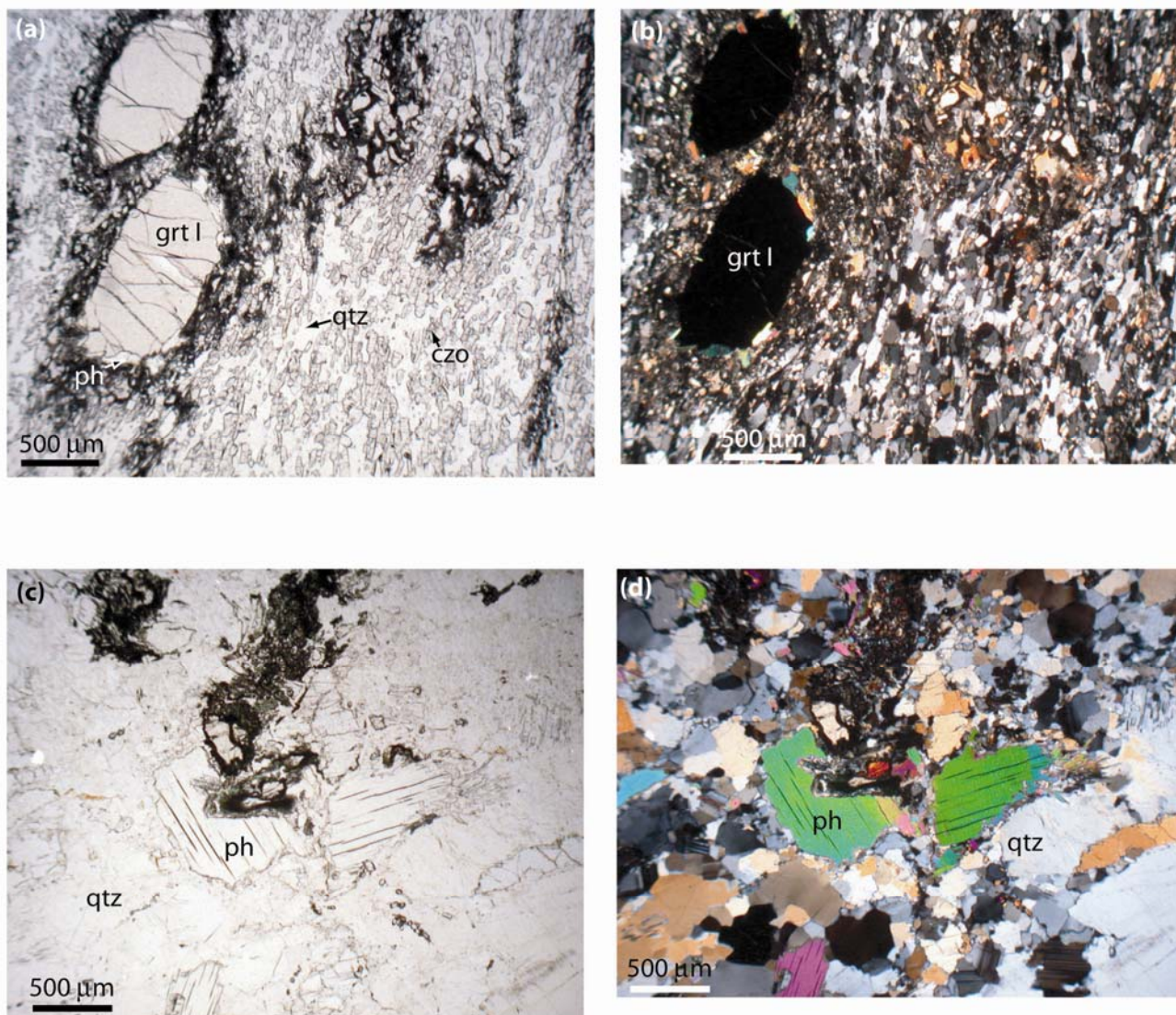
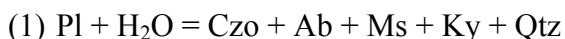


Figure III-5 : Clichés pris en lumière naturelle (LN) et lumière polarisée (LP) de lames minces (30 μm) de l'échantillon NOK10a. (a, LN)-(b, LP) Cliché de la foliation éclogitique ici décrite par l'assemblage épidote + quartz \pm kyanite \pm phengite \pm plagioclase. Noter également les yeux de grenat hérités de la paragenèse granulitique soulignés par des symplectites rétrogrades. (c, LN)-(d,LP) Détail d'une lentille de quartz où des phengites de grande taille sont présentes.

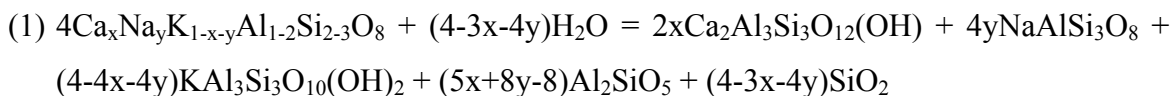
Bandes de cisaillement à épidote

Les anciens lits de plagioclase des granulites ont été remplacés en totalité par l'assemblage éclogitique : épidote + disthène + quartz \pm albite \pm micas blanc ; quelques grains d'omphacite peuvent également être observés ponctuellement dans ces zones. Ces minéraux de relativement petite taille ($\approx 100 \mu\text{m}$) sont orientés et définissent une foliation éclogitique (Figures III-5a et b). La disparition complète des plagioclases granulitiques dans cet échantillon correspond au stade d'éclogitisation le plus avancé (troisième stade ; Chap. 2, §II.3.b) décrit pour les roches de la nappe de Lindås (Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1990 ; Matthey et al., 1994 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002). En lumière polarisée, les épidotes (clinozoisite) sont fortement zonées ; elles montrent un cœur aciculaire d'environ $10 \mu\text{m}$ de large, et deux zones de surcroissance. Des plagioclases (albite) sont présents en faible quantité ainsi que quelques micas blancs.

La réaction d'éclogitisation principale dans cette zone peut s'écrire de façon simplifiée :



En respectant la stochiométrie, la réaction s'écrit (modifié d'après Bruno et al., 2001):



Où x et y correspondent respectivement au pourcentage d'anorthite et au pourcentage d'albite contenus dans les plagioclases. La présence de micas et d'épidote impose la participation d'une

composante H_2O pour cette réaction. La proportion des différentes phases et particulièrement épidote (Ca), albite (Na) et micas (K) reflète la composition initiale des plagioclases granulitiques ($X_{\text{an}} \approx 0.60$, $X_{\text{ab}} \approx 0.35$, $X_{\text{or}} \approx 0.05$). La composante potassique, nécessaire à la cristallisation des micas, provient de feldspaths potassiques présents sous forme d'antiperthites dans le réseau cristallin des plagioclases granulitiques précurseurs (Austrheim, 1990). Les grains d'omphacite qui sont présents de façon ponctuelle reflètent la présence de grains de diopside isolés dans les anciens lits à plagioclase des granulites.

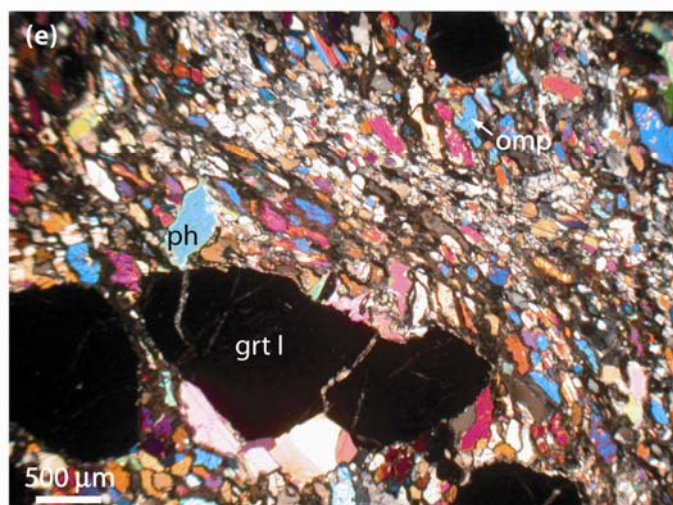
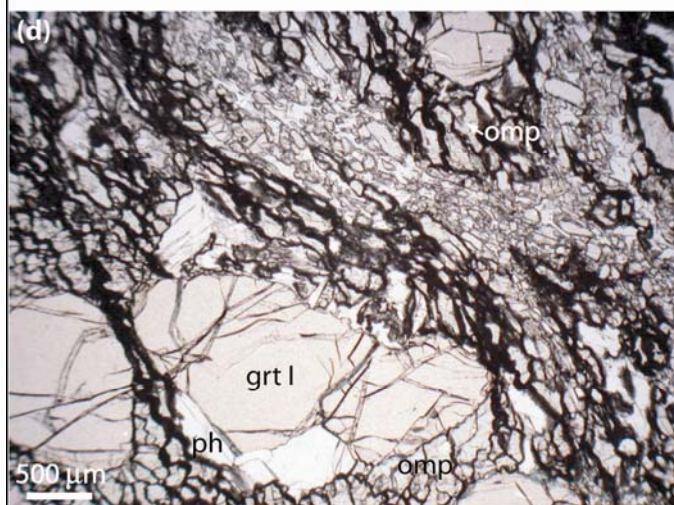
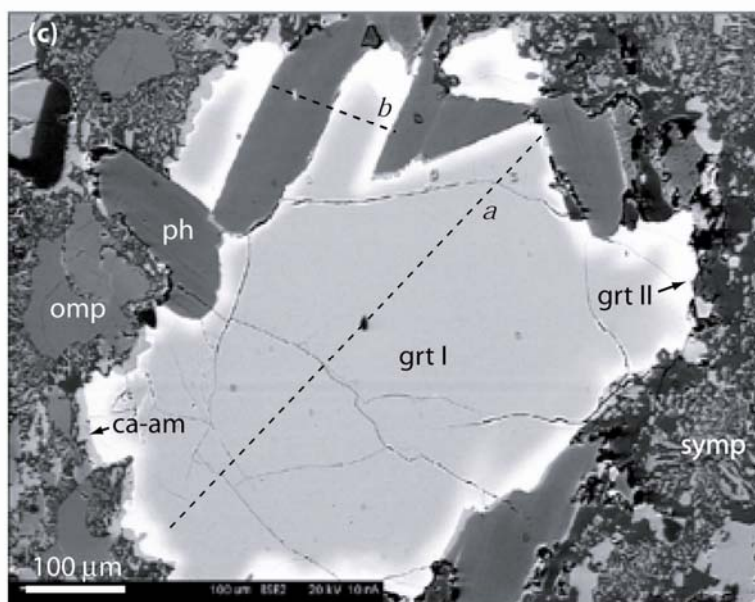
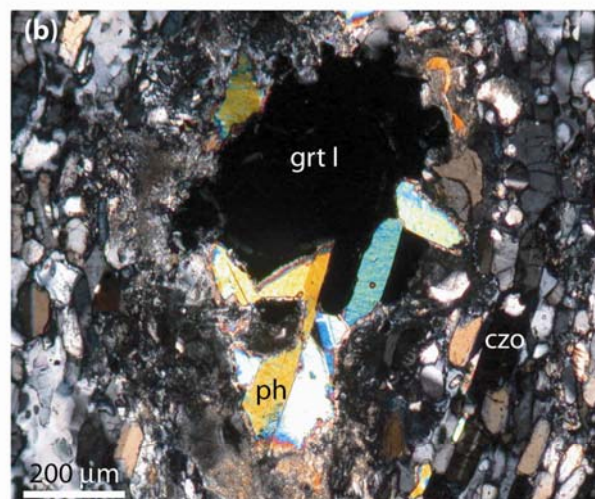
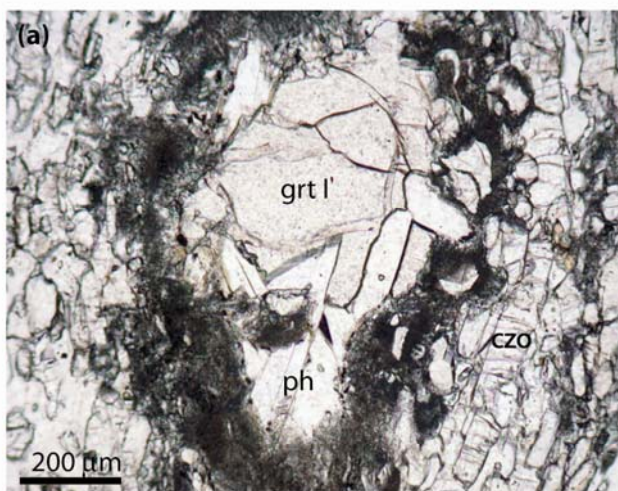
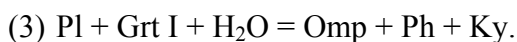


Figure III-6

Bande de cisaillement à grenat et omphacite

Les anciens lits à grenat et diopside de la paragenèse granulitique sont remplacés en totalité par l'assemblage omphacite + disthène + phengite \pm quartz (Figures III-6a à e). Les micas blancs ont cristallisé dans les ombres de pression des grenats et sont souvent directement accolés à ceux-ci. Les grenats ne présentent pas de bordures franches et leur morphologie suggère que leur bordure a été consommée pour participer aux réactions de cristallisation des nouvelles phases éclogitiques. Les réactions minéralogiques d'éclogitisation dans cette zone peuvent s'écrire:



Lentilles de quartz

Des lentilles riches en quartz bordent fréquemment les coronites ou sont observées dans les ombres de pression des coronites (Figures III-5c et d). Des micas blancs de grande taille (500 μm) sont également présents associés à des petits grains de disthène (50 μm). Ces lentilles semblent correspondre à des zones de précipitation d'excédent de silice, issue de réactions d'éclogitisation opérant dans d'autres sites texturaux, transporté par les fluides. La présence de micas (minéraux hydroxylés) de grande taille semble corrélérer cette interprétation. Cette interprétation rejoint les observations à plus grande échelle (échelle de l'affleurement) effectuées par différents auteurs (Austrheim & Griffin, 1985 ; Andersen et al., 1990 ; Jamtveit et al., 1990 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002) décrivant des veines de quartz contenant des minéraux du faciès éclogitique (phengite, disthène et épidote) en bordure des zones de cisaillement éclogitique ou comblant des fractures formées durant les premiers stades de la déformation calédonienne dans les granulites métastables. Ces veines étant interprétées comme issues de la précipitation de Si et en moindre quantité d'éléments alcalins (ici K dans les micas blancs) lessivés et transportés par le fluide éclogitisant (Chap. 2, §II.6.c ; Jamtveit et al., 1990 ; Rockow et al., 1997).

Figure III-6 (page de gauche) : Clichés pris en lumière naturelle (LN), lumière polarisée (LP) et rétrodiffusée (RD) de lames minces (30 μm) de l'échantillon NOK10a. (a, LN)-(b, LP) Œil à grenat et omphacite déstabilisée en symplectite dans la foliation éclogitique. Noter le plaquage de phengites au contact du grenat. (c, RD) Même grenat que sur les clichés précédents. Sur cette image, les deux générations de grenat sont visibles. Le grenat granulitique (grt I) forme le cœur sombre et le grenat éclogitique (grt II) forme la bordure plus claire. Les lignes en pointillés noirs donne l'orientation des profils a et b décrits dans la figure III-7. (d, LN)-(e, LP) Zone à grenat et omphacite, où des omphacites ne sont pas encore complètement converties en symplectites. Des phengites sont également visibles sur ce cliché au contact des grenats.

II.2.b Progression de l'amphibolitisation

L'altération amphibolitique concerne principalement les grenats et les omphacites. Les omphacites sont fortement déstabilisées en symplectites formées d'amphibole et de plagioclase (Figures III-6c à e). La déstabilisation progresse à partir des joints de grains et se propage vers le cœur des omphacites. Les zones où les omphacites sont encore reconnaissables au microscope polarisant sont rares. En lumière naturelle, ces zones d'altération forment des yeux sombres, asymétriques autour des grenats. Dans les zones où l'amphibolitisation est la plus pénétrative, les fractures des grenats sont remplies d'aiguilles d'amphibole calcique secondaire (Figures III-4e et f). L'altération amphibolitique des micas blancs entraîne leur consommation et parfois l'apparition de chlorite en bordure. Dans ce cas, des aiguilles de rutile sont expulsées pour reprécipiter l'excédent de titane.

II.3 Composition des phases minérales

Le détail de la procédure analytique pour l'obtention de ces données est donné dans l'annexe 1 (§ II.3).

II.3.a Les épidotes

Les pôles purs considérés ici (clinozoisite $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ et épidote $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) suivent la classification de Franz & Liebscher (2004) pour les épidotes monocliniques et ont été calculés comme suit :

$$X_{\text{czo}} = (\text{Al}-2)/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al}+\text{Cr}^{3+}-2)$$

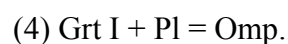
$$X_{\text{ep}} = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al}+\text{Cr}^{3+}-2)$$

Les aiguilles d'épidote dans les diopsides sont des clinozoisites relativement riches en Fe^{3+} (X_{ep} 0.18 - 0.30 : Tableau III-2). Les clinozoisites présentes dans la foliation éclogitique sont moins riches en Fe^{3+} et plus alumineuses (X_{ep} 0.09 - 0.013 ; Tableau III-2). Cette différence de composition chimique reflète la nature des phases minérales à partir desquelles ces épidotes ont cristallisé (diopside riche en fer dans les coronites, plagioclase dans la foliation). Un profil en éléments majeurs dans une épidote de la foliation a été obtenu (Tableau III-2 ; Figure III-7a). Ce profil ne montre pas de variation de composition chimique de grande amplitude entre le cœur et la bordure de cette épidote comme l'aurait laissé supposer la zonation observée en lumière polarisée. Au niveau optique, de très petites variations de Fe et Al qui souvent ne sont

pas détectables à la sonde électronique, vont conduire à des variations de teintes de biréfringence en lumière polarisée très importantes dans les épidotes (Franz & Liebscher, 2004). Il n'est donc pas surprenant d'observer un tel décalage entre l'amplitude des variations de teintes en lumière polarisée et les variations en éléments majeurs. Le coeur aciculaire visible en lumière polarisée correspond à la première étape d'éclogitisation des lits de plagioclase des granulites où des aiguilles d'épidote se forment dans les plagioclases (Chap.2, §II.3.b ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Kühn, 2002).

II.3.b Les grenats

L'analyse à la sonde électronique des grenats (Tableau III-3) montre que ceux-ci sont hérités de la paragenèse granulitique. Le cœur de ces grenats (grenat I – Figures III-7b et c) présente une composition homogène de type Alm 30-40 Prp 45-52 Grs 18-20 typique des grenats granulitiques des protolithes de type anorthosite (Austrheim & Griffin, 1985 ; Cohen et al., 1988 ; Boundy et al., 1992 ; Erambert & Austrheim, 1993 ; Matthey et al., 1994). Seule la bordure de ces grenats ($\approx 20 \mu\text{m}$), dans certains cas, est rééquilibrée dans le faciès éclogitique (grenat II – Figures III-7b et c) et est de composition Alm45-49 Prp 28-32 Grs 21-22 typique des grenats éclogitiques des protolithes de type anorthosite (Austrheim & Griffin, 1985 ; Cohen et al., 1988 ; Boundy et al., 1992 ; Erambert & Austrheim, 1993 ; Matthey et al., 1994). La morphologie des profils en éléments majeurs (Figures III-7b et c) et la zonation visible sur des images retrodiffusées (Figure III-6c) suggère que ce rééquilibrage s'est fait par diffusion pénétrative sur quelques microns (environ $20\mu\text{m}$) à partir de la bordure des grenats. Dans cet échantillon, des grenats secondaires néoformés ne sont donc pas présents. Cette observation est en accord avec les travaux de Erambert & Austrheim (1993) sur le devenir des grenats granulitiques lors de l'éclogitisation dans différents types de roche (anorthosite et gabbro). Leurs travaux montraient notamment que les grenats I granulitiques présents dans les roches d'origine anorthositique étaient consommés durant l'éclogitisation suivant la réaction simplifiée :



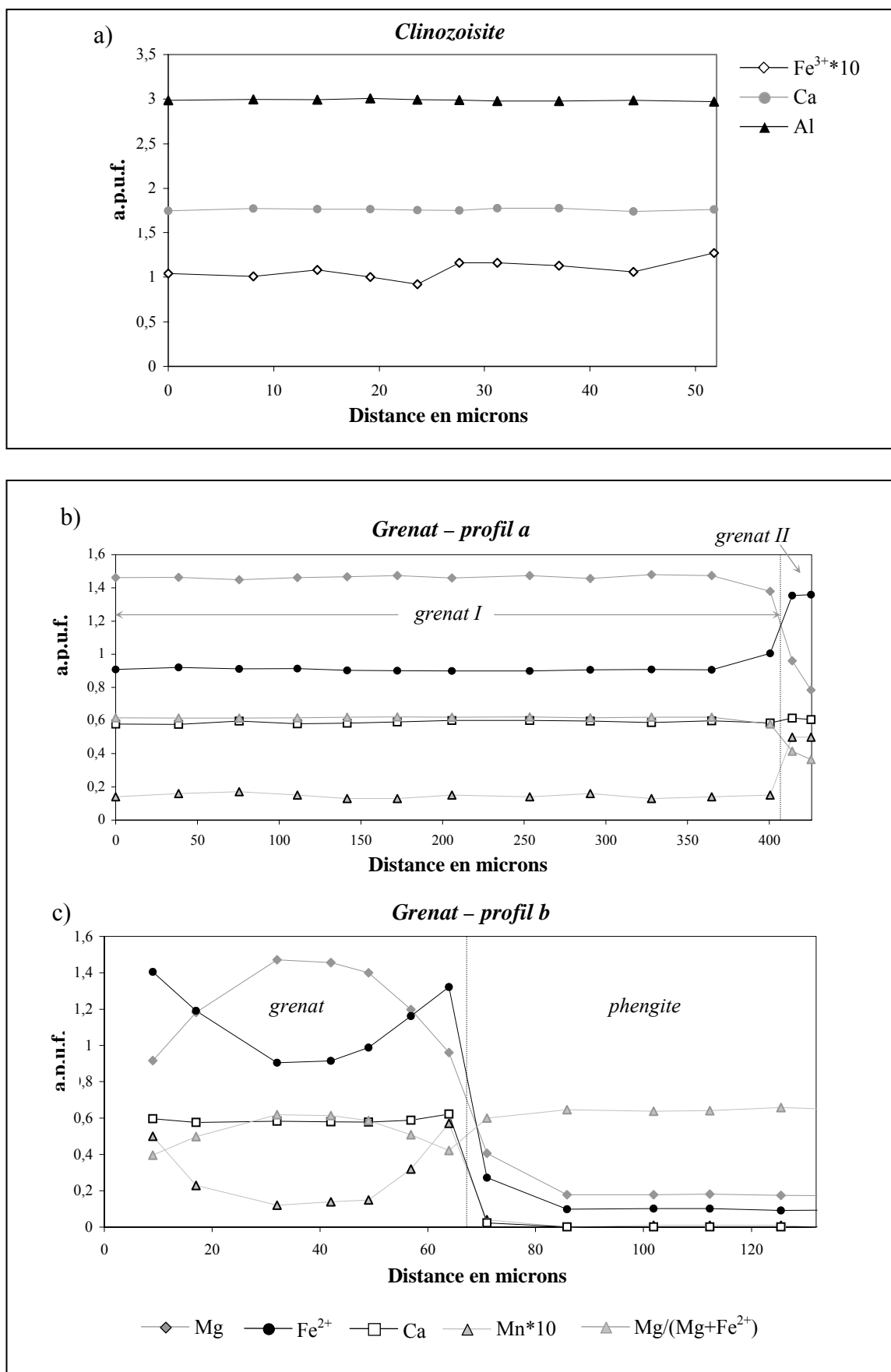


Figure III-7 : profils réalisés à la sonde électronique dans différents minéraux de l'échantillon NOK10a (a) profil réalisé dans une épidote. Ce minéral ne présente pas de zonation remarquable. (b) profil réalisé dans le grenat des figures III-6a, b et c. L'orientation du profil a est montrée sur la figure III-6c. Ce profil montre clairement la distinction entre le grenat granulitique au cœur (grenat I) et le grenat éclogitique en bordure (grenat II). (c) profil réalisé entre un grenat et une phengite vus dans les figures III-6a, b et c. L'orientation du profil b est montrée sur la figure III-6c. La limite entre les deux minéraux est définie par une ligne sur la figure.

II.3.c Les micas

Les analyses ont été classées en cinq catégories représentatives des différents sites texturaux dans lesquels les micas sont observés :

- 1- Les micas de l'assemblage $ep+qtz+ky+ab\pm ph$ nommés micas de la zone à épidote (M-Zep) ;
- 2- Les micas présents dans les ombres de pression des grenats nommés micas de la zone à grenat (M-Zgrt) ;
- 3- Les micas analysés dans les zones à symplectites (M-sy) ;
- 4- Les micas analysés dans les lentilles de quartz nommés micas de la zone à quartz (M-Zqtz) ;
- 5- Un cinquième groupe a été distingué correspondant à des micas analysés dans les zones à quartz présentant de fortes concentrations en baryum (BaO entre 0.76 et 1.48% contre 0.58-0.89% dans les autres ; Tableau III-4) (M-Zqtz-Ba).

Des profils, en plus de nombreuses analyses isolées, ont été obtenus pour différents micas situés dans chacun des sites texturaux décrits précédemment (Figure III-8a à e).

Composition générale des micas blancs

Les micas blancs appartiennent à la série des phengites caractérisées ici par une faible substitution de tschermak (Si entre 3.09-3.15 pour 11 oxygènes, Fe+Mg entre 0.21-0.30 a.p.u.f. ; Tableau III-4). Les profils effectués ne présentent pas de variations de grande amplitude au niveau de leur allure générale. Seule une légère augmentation en K associée à une diminution en Na est visible à l'extrême bord de ces micas (K varie de 0.63 au cœur à 0.90 a.p.u.f. en bordure pour les valeurs extrêmes, et Na varie de 0.30 au cœur à 0.10 a.p.u.f. en bordure ; Tableau III-4, Figures III-8 et 9a). Cette variation est corrélée à la progression de l'altération de ces micas dans le faciès amphibolitique. Les variations en Fe et Mg se font en parallèle, le Fe augmente quand le Mg augmente (Figures III-8, 9b), mais ne montrent pas de tendance particulière du cœur vers la bordure des grains. La substitution paragonitique décrite par $Na\#$ ($Na/(Na+K)$) varie entre 0.07-0.32 (Tableau III-4). Les valeurs les plus basses sont obtenues en bordure de grains et caractérisent l'altération amphibolitique dans des conditions

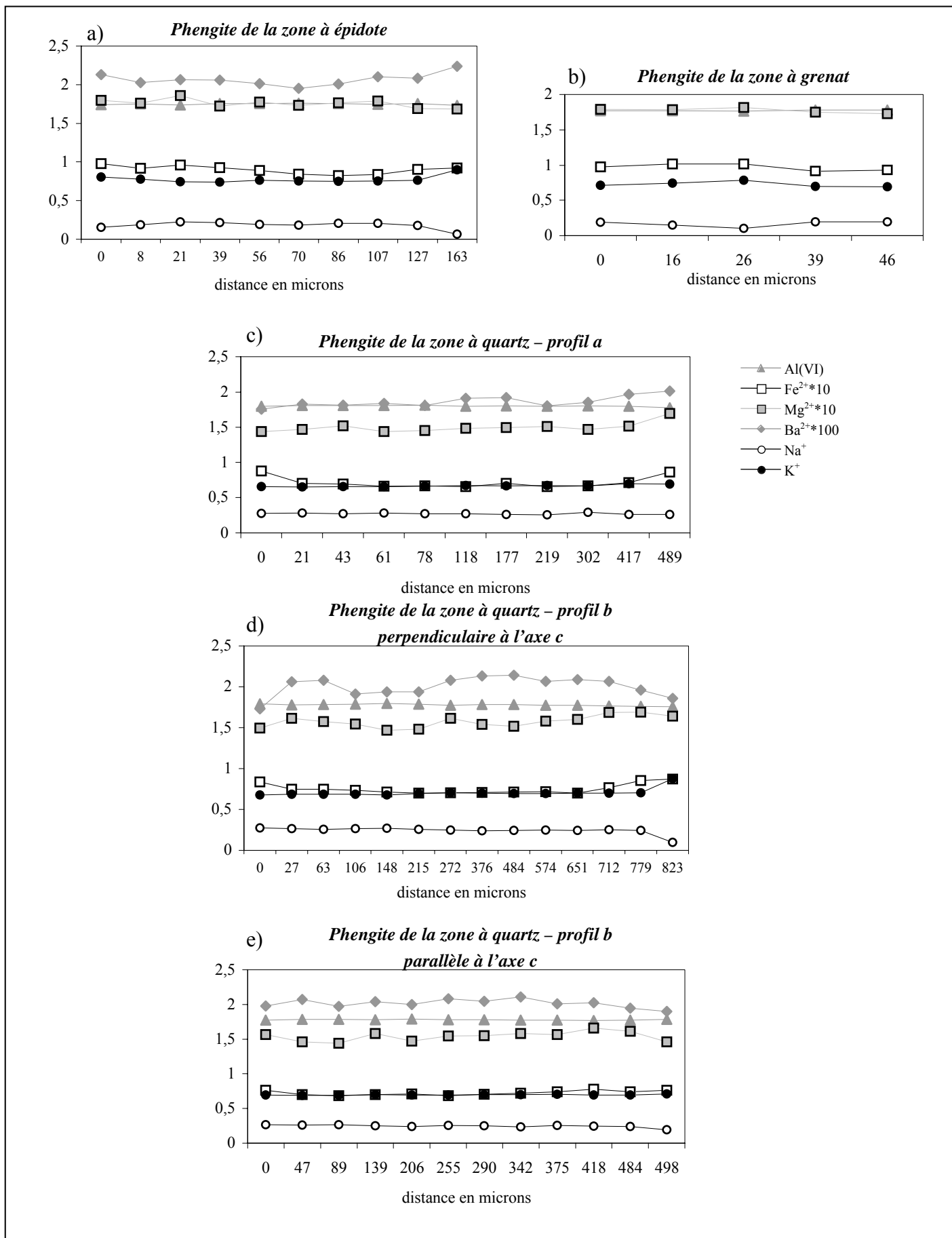
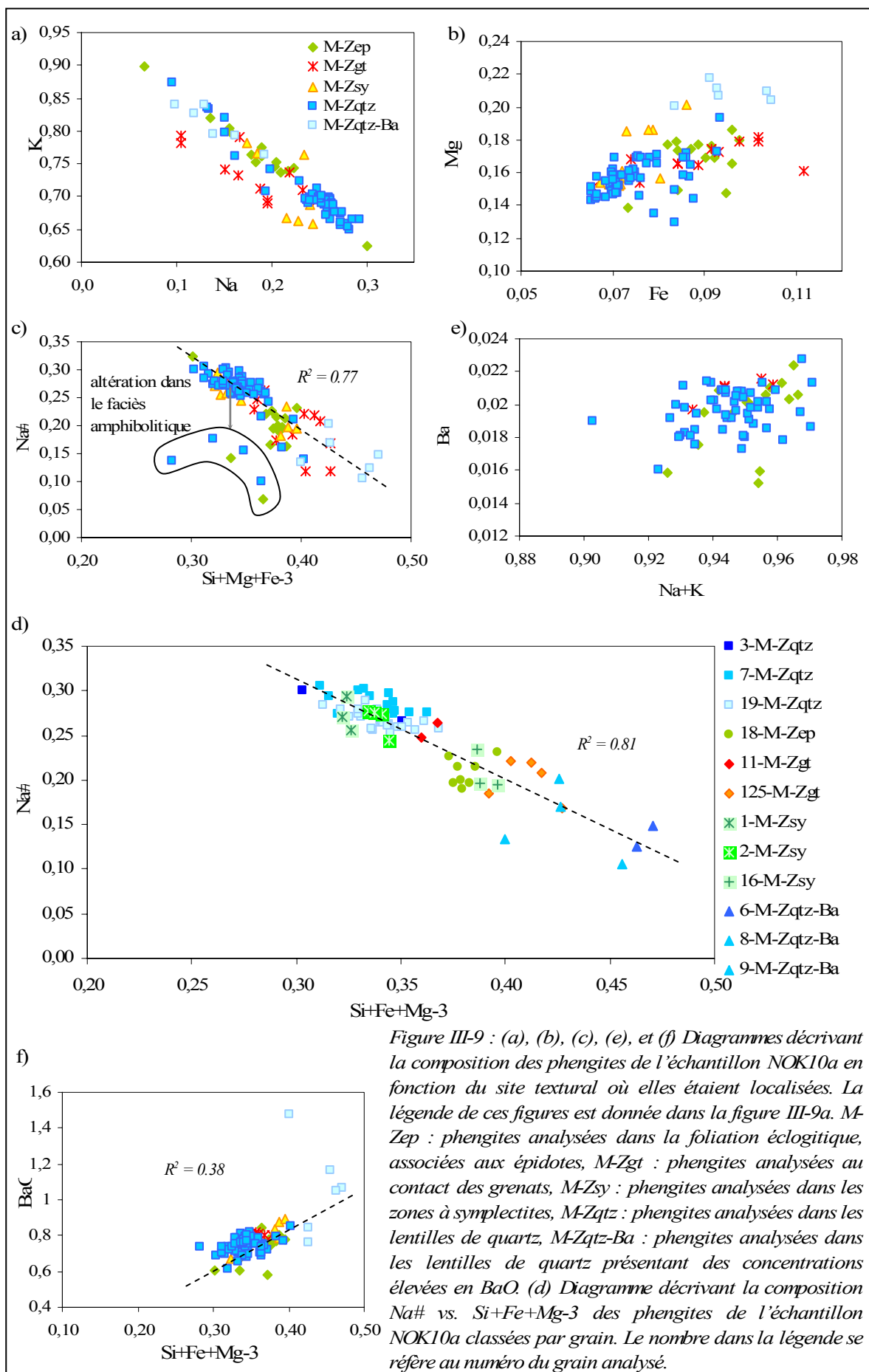


Figure III-8 : (a)-(e) cinq profils réalisés à la sonde électronique dans des phengites localisées dans différents sites texturaux de l'échantillon NOK10a. L'ensemble de ces profils montre des compositions relativement homogènes dans les grains avec une légère variation sur les derniers points reflétant l'altération des phengites dans le faciès granulitique.

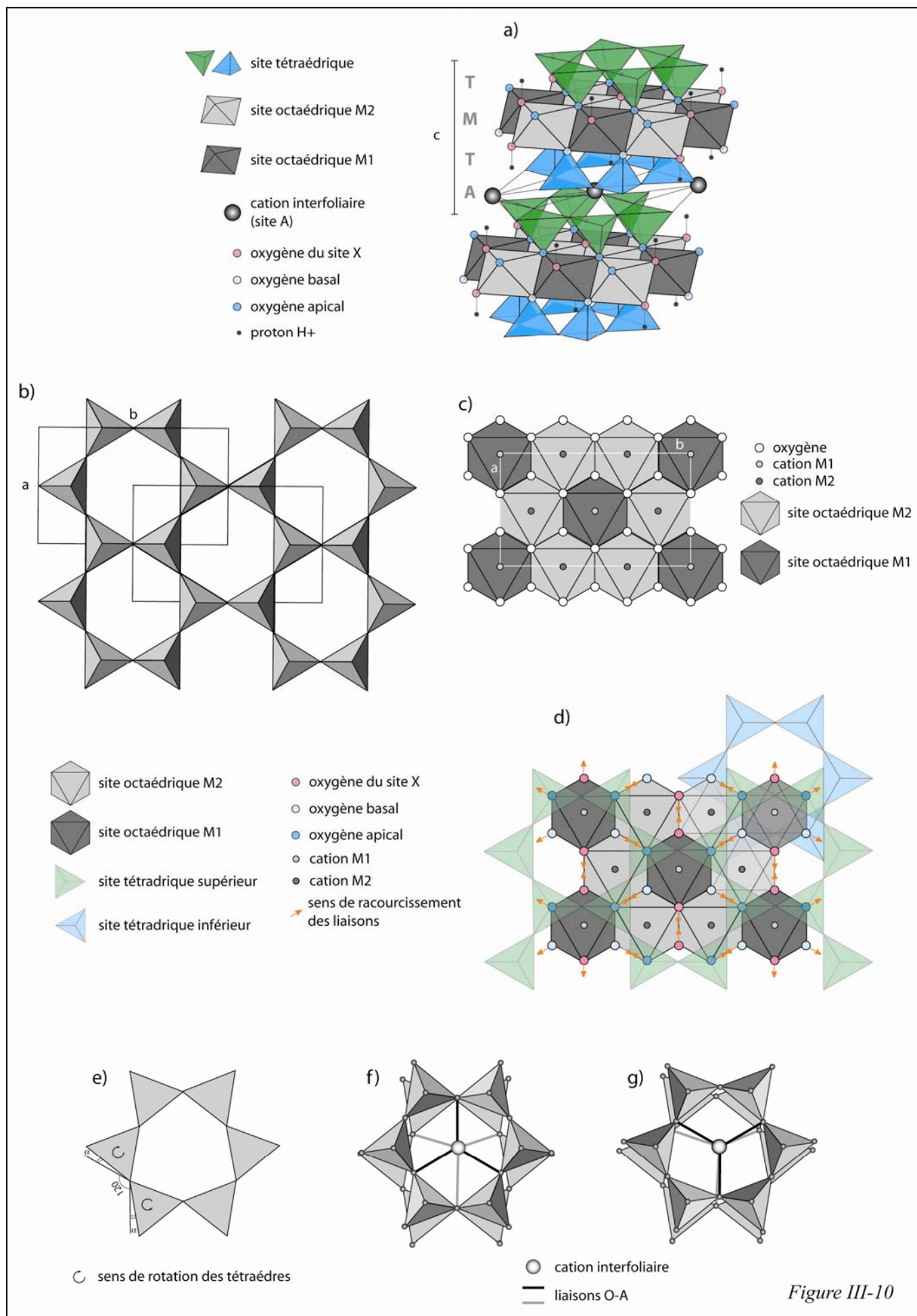


de température plus basses (Guidotti & Sassi, 2002). Les cœurs écolitiques sont relativement homogènes à l'intérieur d'un même grain (Na# aux alentours de 0.2 ou 0.3 suivant les grains ; Tableau III-4). La figure III-9c montre une bonne corrélation inverse ($R^2 = 0.77$) entre la substitution phengitique (illustrée par la valeur Si+Mg+Fe-3) et la substitution paragonitique, excepté pour quelques points qui correspondent à des analyses de bordure des grains caractéristiques de l'altération amphibolitique. Il est connu dans la littérature que la substitution phengitique influence le Na# d'un point de vue cristallographique (e.g. Bailey, 1984 ; Guidotti, 1984 ; Guidotti et al., 1992 ; Domanik & Holloway ; 1996 ; Guidotti & Sassi, 1998a ; Brigatti & Guggenheim, 2002). Pour bien visualiser cette relation il est intéressant de rappeler brièvement la structure cristalline des micas dioctaédriques.

Rappel sur la cristallographie des micas dioctaédriques, et interprétation des variations en potassium

Du point de vue le plus simple, la structure cristalline des micas est formée d'une couche 2:1 chargée négativement qui est compensée et liée avec de larges cations chargés positivement : les cations interfoliaires (site A, Figure III-10a). La couche 2:1 des micas est composée de deux tétraèdres opposés (T) et d'une couche octaédrique entre les deux (M) pour former la structure TMT (Figure III-10a). Dans chaque plan T_2O_5 (T pour cation tétraédrique), chaque tétraèdre partage trois sommets (i.e. atome d'oxygène basal) avec les tétraèdres voisins pour former un motif hexagonal infini (Figure III-10b). Le quatrième sommet pointe dans une direction perpendiculaire à la chaîne hexagonale et est partagé avec le site octaédrique (i.e. atome d'oxygène apical). Les cations interfoliaires sont présents dans la cavité laissée par les hexagones qui sont dos à dos (Figure III-10a).

Figure III-10 (page de droite) : Détails de la structure cristalline des micas d'après Bailey (1994) et Brigatti & Guggenheim (2002). (a) Illustration de l'empilement TMT-A dans les micas. T pour couche tétraédrique, M pour couche octaédrique et A pour site interfoliaire. c se réfère au paramètre de maille. Se référer au texte pour le détail. (b) illustration de la couche T, chaîne infinie de pseudo hexagones formés par les tétraèdres de silice. a et b se réfèrent aux paramètres de maille. (c) illustration de l'agencement des sites octaédriques M1 et M2 dans la couche M des micas. a et b se réfèrent aux paramètres de maille. (d) vue basale schématisant de l'empilement TMT dans les micas. Sur cette figure, les flèches orange montrent le sens dans lequel sont raccourcies les bordures des sites octaédriques en raison des forces d'attraction et de répulsion exercées entre anions et cations. (e) figure schématisant la rotation des sites tétraédriques en réponse à la distorsion des sites octaédriques. La symétrie idéale hexagonale est en symétrie di-trigonale. La rotation des sites tétraédriques est quantifiée par l'angle α . (f)-(g) Illustration des liaisons entre le cation interfoliaire et les atomes d'oxygène des chaînes tétraédriques qui l'encadrent pour deux géométries d'empilement possibles des structures TMT.



Le site octaédrique est composé de quatre atomes d'oxygène apicaux (deux appartenant à la couche tétraédrique supérieure et deux à la couche tétraédrique inférieure) qui entourent un cation (site M, Figure III-10c), et par deux anions, généralement OH (site X). Le site X est au même niveau que les oxygènes apicaux, mais non partagés avec les tétraèdres. Dans la couche octaédrique, chaque octaèdre est lié latéralement en partageant des bords d'octaèdres. L'unité structurale la plus petite contient trois sites octaédriques. Pour les micas dioctaédriques, seuls deux sites octaédriques sont occupés. La présence de Al^{3+} dans le site octaédrique provoque une forte attraction des anions partagés entre le site tétraédrique et octaédrique (Figure III-10d). De plus, comme seul un site octaédrique sur deux est occupé dans les micas dioctaédriques, cette attraction n'est pas équilibrée dans le sens opposé. Cette configuration entraîne un amincissement de la structure TMT, mais aussi la rotation des tétraèdres de la couche T (Figure III-10e). Cette rotation décrite par l'angle α a pour effet de déformer la symétrie hexagonale de la couche tétraédrique en symétrie di-trigonale (la coordination des cations interfoliaires qui sont situés dans ce site passe de 12 à 6), et réduit donc l'espace disponible pour les cations interfoliaires. C'est à ce niveau que la substitution phengitique va intervenir sur la composition du site interfoliaire en contrôlant sa géométrie. La substitution phengitique (ou substitution de tschermak) est notée :



avec IV pour site tétraédrique, VI pour site octaédrique.

Les cations Fe^{2+} et Mg^{2+} substitués à Al^{3+} entraînent une attraction moins importante des anions, et donc réduit l'angle de rotation α . Par conséquent cette substitution a pour effet de favoriser l'incorporation de K plus large que Na dans le site interfoliaire en augmentant l'espace disponible.

Cependant, si la quantité de Fe et Mg intégrée dans le site octaédrique pour un mica donné dans nos échantillons contrôle d'un point de vue cristallographique l'incorporation de K dans le site interfoliaire et par conséquent la valeur du Na#, quel est le facteur qui, à la base, va contrôler l'incorporation de Fe et Mg en différentes quantités suivant les grains dans le site octaédrique ? Les variations de composition chimique d'une même phase minérale dans une roche peuvent être la conséquence de deux phénomènes:

- Le reflet de facteurs externes au système (variation des conditions de pression et de température). Dans ce cas, les différentes valeurs correspondent soit à des grains ayant cristallisé à différents moments de l'histoire métamorphique, soit à des variations enregistrées au sein d'un même grain lors d'un refroidissement par exemple.

- Le reflet de facteurs intrinsèques au système, par exemple la réaction minéralogique à l'origine de la cristallisation de la phase étudiée et donc la composition des minéraux précurseurs.

Comme cela a été montré précédemment, il n'y a pas de zonation particulière de la substitution phengitique au sein d'un même grain. De plus, les variations en Na décrites en bordure de grain et attribuées à l'enregistrement du refroidissement dans le faciès amphibolitique, sortent de la droite de corrélation (Figure III-9c). Cette observation signifie qu'après cristallisation des phengites, les substitutions phengitique et paragonitique sont découplées durant l'altération des phengites dans le faciès amphibolitique. Par conséquent, les valeurs des coeurs qui décrivent la corrélation dans la figure III-9c correspondent à la composition de micas ayant cristallisé dans les mêmes conditions P-T du faciès éclogitique. L'origine de ces variations a été testée en classant les analyses par grain et par site textural. La figure III-9d présente la substitution de tschermak en fonction du Na# ($R^2 = 0.81$) pour différents grains analysés (les points sondes de bordure ont été éliminés car ils ne sont pas caractéristiques de l'assemblage éclogitique). Chaque symbole se réfère à un même grain. Sur cette figure, on voit que les différentes valeurs obtenues pour un même grain sont relativement groupées. Par contre, deux grains en contact peuvent présenter deux groupes de valeurs différentes (par exemple les grains 1 et 2, ainsi que les grains 7, 8 et 9). De plus, pour un même site textural (zone à quartz, ombre de pression des grenats etc...), différents grains auront différents groupes de valeurs (par exemple les grains 11 et 125 de la zone à grenat). L'ensemble de ces observations conduit à l'interprétation suivante : au premier ordre, les conditions P-T vont imposer une gamme de composition relativement cohérente pour les différents grains au moment de la cristallisation des phengites (pas de variation de grande amplitude entre les grains pour les coeurs éclogitiques). Au deuxième ordre, des différences existent entre des grains d'une même génération, même accolés, et ces différences sont le reflet de sous-équilibres locaux imposés par la composition des phases initiales. Ceci montre que malgré une recristallisation des minéraux éclogitiques assistée par les fluides et la déformation, une hétérogénéité de très petite échelle (quelques 100^{ème} de microns équivalent à la taille des grains) persiste au sein de l'assemblage éclogitique.

Le baryum

Comme cela a souvent été remarqué pour les micas dioctaédriques, la somme des cations interfoliaires (Na+K) est inférieure à la valeur de 1 prévue pour 11 oxygènes. La substitution

du Ba à ces cations dans le site A peut, dans certains cas, expliquer cette observation. Un des processus permettant l'incorporation du Ba dans le site A est la substitution de cet élément au K ou Na accompagnée par la création d'une lacune (\square) pour maintenir l'équilibre de charge $Ba + \square = 2(Na, K)$ (Guidotti, 1984 ; Harlow, 1995). Par conséquent, même si la somme des cations Ba, K et Na est inférieure à 1, ceci peut être expliqué par la présence de lacunes. Mais si la substitution de Ba est responsable du déficit dans le site interfoliaire, les variations en K+Na et Ba devraient être corrélées. Cependant, il ne semble pas que ce soit le cas pour les phengites étudiées ici. En effet il n'y a pas de corrélation observée entre le Ba d'une part et Na+K d'autre part (Figure III-9e). Ceci implique que le déficit dans le site interfoliaire est comblé par d'autres éléments, peut être du H_3O^+ ou NH_4^+ comme cela a été discuté par différents auteurs (Loucks, 1991 ; synthèse dans Guidotti & Sassi, 1998b). Ces éléments ne pouvant être analysés à la sonde électronique, il n'est pas possible de confirmer ou non leur présence.

Il faut noter cependant que ces phengites contiennent une quantité non négligeable de Ba (entre 0.02 et 0.04 a.p.f.u. à comparer à 0.02 a.p.f.u. de Ti et 0.07-0.10 a.p.f.u. de Fe ; Tableau III-4). Si la quantité de Ba n'est pas corrélée directement à la somme (Na+K), d'autres mécanismes de substitution du Ba^{2+} au K^+ dans le site interfoliaire impliquant la substitution d'autres cations dans les sites octaédriques afin de maintenir l'équilibre de charge peuvent être invoqués (Mansker et al., 1979 ; Guidotti, 1984 ; Guo & Green, 1990 ; Harlow, 1995 ; Guidotti & Sassi, 1998a, 1998b). Cependant, Guidotti (1984) a commenté la difficulté à identifier précisément le processus de substitution impliqué pour les micas naturels. En effet, les variations en Ba^{2+} enregistrées par différents grains d'un même échantillon sont fréquemment masquées par les fluctuations analytiques sur la mesure des autres cations. Nous avons testé l'influence de la substitution phengitique qui contrôle la géométrie du site interfoliaire sur l'incorporation de baryum en reportant les valeurs de BaO (% oxydes) obtenues pour chaque analyse en fonction de la valeur Si+Fe+Mg-3 (Figures III-9f). Une corrélation positive de mauvaise qualité ($R^2 = 0.38$) est obtenue, par conséquent nous ne pouvons affirmer sans ambiguïté que l'incorporation de Ba dans le site A est contrôlée comme le K par la géométrie du site interfoliaire.

Comparaison des phengites en fonction de leur site textural

Il a été précédemment montré qu'au sein d'un même groupe de phengites, différents grains peuvent avoir des compositions différentes (par exemple les micas des zones à grenat) ce qui

est la conséquence de variations locales de composition des phases minérales pré-existantes. Il semble également que la composition des phengites varie en fonction du site textural dans lequel elles ont cristallisé. Les champs correspondant aux différents groupes de phengites ont été représentés dans un diagramme Na# v.s (Si+Fe+Mg-3), dans la construction des champs, seules les analyses caractéristiques des cœurs éclogitiques ont été considérées (Figure III-11). Sur cette figure on constate que les différents champs se recoupent, cependant une certaine tendance peut être observée. Ainsi la substitution phengitique s'accroît suivant la séquence : phengites des zones à quartz, phengites des zones à épidotes, phengites des zones à grenat et phengites des zones à quartz riches en baryum. Le champ des phengites analysées dans les zones à symplectites recouvre l'ensemble des autres champs. Cette constatation peut être liée en partie au fait qu'il était difficile de relier optiquement les phengites analysées dans ces zones avec l'un ou l'autre des sites texturaux définis (zone à épidote, zone à grenat etc...) en raison de la forte altération des phases environnantes.

Les différences de composition entre les phengites des différents groupes peuvent être expliquées, en partie, par la nature des réactions minéralogiques mises en jeu lors de la

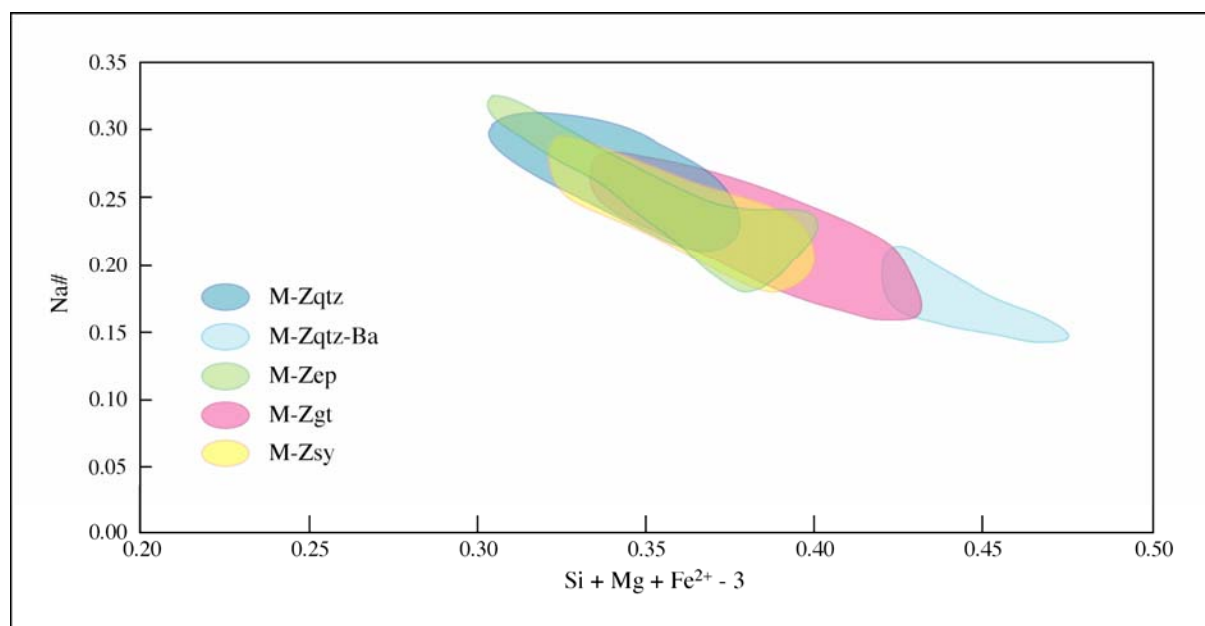
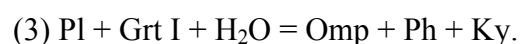
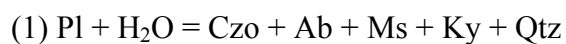


Figure III-11 : Diagramme Na# vs. Si+Mg+Fe²⁺-3 où sont reportés les champs définis pour les phengites localisées dans différents sites texturaux de l'échantillon NOK10a.

cristallisation des phengites dans les différents sites texturaux. En effet, les phengites des zones à grenats cristallisent selon la réaction :



Celles des zones à épidote selon la réaction :



Et les phengites des zones à quartz se forment par précipitation d'éléments en excès issus des réactions d'éclogitisation opérant dans différents sites texturaux. La participation de grenat I, minéral riche en fer et magnésium, dans la réaction (3) peut expliquer la plus forte concentration en Fe et Mg des phengites analysées en bordure des grenats. Le Fe et le Mg présent dans les phengites des zones à épidotes doit provenir de la déstabilisation des grains isolés de diopsides dans ces zones qui n'est pas considérée dans la réaction (1). Ainsi suivant la proximité de ces grains de diopside au moment de la cristallisation des phengites, les phengites qui cristallisent dans ces zones seront plus ou moins riches en Fe et Mg. Concernant les phengites des zones à quartz, leur cristallisation impliquant le transport d'éléments lessivés par les fluides par ailleurs peut expliquer qu'elles soient moins riches en Fe et Mg que les autres phengites. En effet, les fluides vont lessiver préférentiellement les éléments alcalins (Na et K) par rapport au Fe et au Mg car les éléments alcalins sont plus solubles en phase aqueuse. Cependant les phengites des zones à quartz riches en Ba qui cristallisent à priori dans les mêmes conditions (les grains analysés étaient toujours accolés à des grains de phengites plus pauvres en Ba), présentent la substitution phengitique la plus grande. Toutefois, seuls trois grains analysés présentaient ces caractéristiques et étaient toujours de très petite taille (une dizaine de microns) par rapport aux phengites plus pauvres en Ba (une centaine de microns) auxquelles ils étaient accolés. Le processus à l'origine de la cristallisation simultanée de phengites faiblement substituées avec un Na# élevé et de phengites plus fortement substituées avec un Na# bas et riches en Ba dans les lentilles de quartz, n'est pas clair. Une hypothèse pour expliquer la cristallisation de ces phengites porte sur la possibilité d'un contrôle de la composition de ces phengites par la composition du fluide. Guidotti & Sassi (2002) discutent de la relation potentielle qui peut exister entre la composition en H₂O d'un système et le Na# des micas dioctaédriques ; celui-ci pouvant diminuer quand la quantité de H₂O présent dans le système diminue. Ces phengites ayant cristallisé à partir du fluide éclogitisant hydraté, il est envisageable que les premières phengites qui cristallisent (dans ce cas les phengites de la zone à quartz avec un Na# élevé) consomment une partie de l'H₂O présent dans ce fluide, conduisant à la déshydratation du fluide. Ainsi en fin de cristallisation, la différence de composition du fluide pourrait expliquer que des petits grains de phengites de composition contrastée cristallisent (Na# plus bas, et plus forte concentration en Ba). Les différences de composition de ces deux groupes de phengite reflèteraient alors différentes conditions d'équilibre P-T-H₂O où seul H₂O a varié. Kullerud (1995) décrit un phénomène similaire pour des biotites qui ont cristallisé à partir

d'un fluide dont la composition varie au fur et à mesure des réactions de cristallisation. Dans cet exemple, la composition en Ba des biotites traduit les variations de composition du fluide au cours de sa déshydratation (le fluide tend à se concentrer en chlore et en baryum). Une possibilité pour vérifier cette hypothèse dans le cas des phengites étudiées ici serait d'analyser le chlore et le fluor dans ces micas, car il a été démontré que le fluide éclogitisant au fur et à mesure de sa déshydratation se chargeait notamment en chlore (Svensen et al., 2001 ; Kühn, 2002). Une observation importante est que les phengites riches en Ba trouvées accolées aux autres phengites ont été analysées au cœur des lentilles de quartz et non en bordure, ce qui exclut toute possibilité que leur composition reflète une altération dans le faciès amphibolitique, ces grains étant protégés par un blindage de quartz.

II.3.d Les autres phases minérales : clinopyroxène, amphibole, disthène et plagioclase

Des analyses de ces différentes phases sont regroupées dans le tableau III-5.

Les clinopyroxènes de la foliation sont des omphacites présentant un taux en jadéite de 53%.

Les plagioclases sont de type albite ($X_{ab} = 0.90$), et les amphiboles, produit d'altération des grenats et de l'omphacite dans le faciès amphibolitique, sont de type sodi-calciques ($((Ca+Na)_B > 1.5)$).

III Etude pétrologique de l'échantillon NOK10d

III.1 Présentation de l'échantillon NOK10d

L'échantillon NOK10d présente une texture plus simple (il existe une moins grande diversité de sous-structures) en comparaison de l'échantillon NOK10a (Figures III-3e et f). Il est caractérisé principalement par deux grandes structures :

- des yeux riches en omphacite et grenat ;
- des bandes de cisaillement riches en phengite, épidote, quartz et grenat.

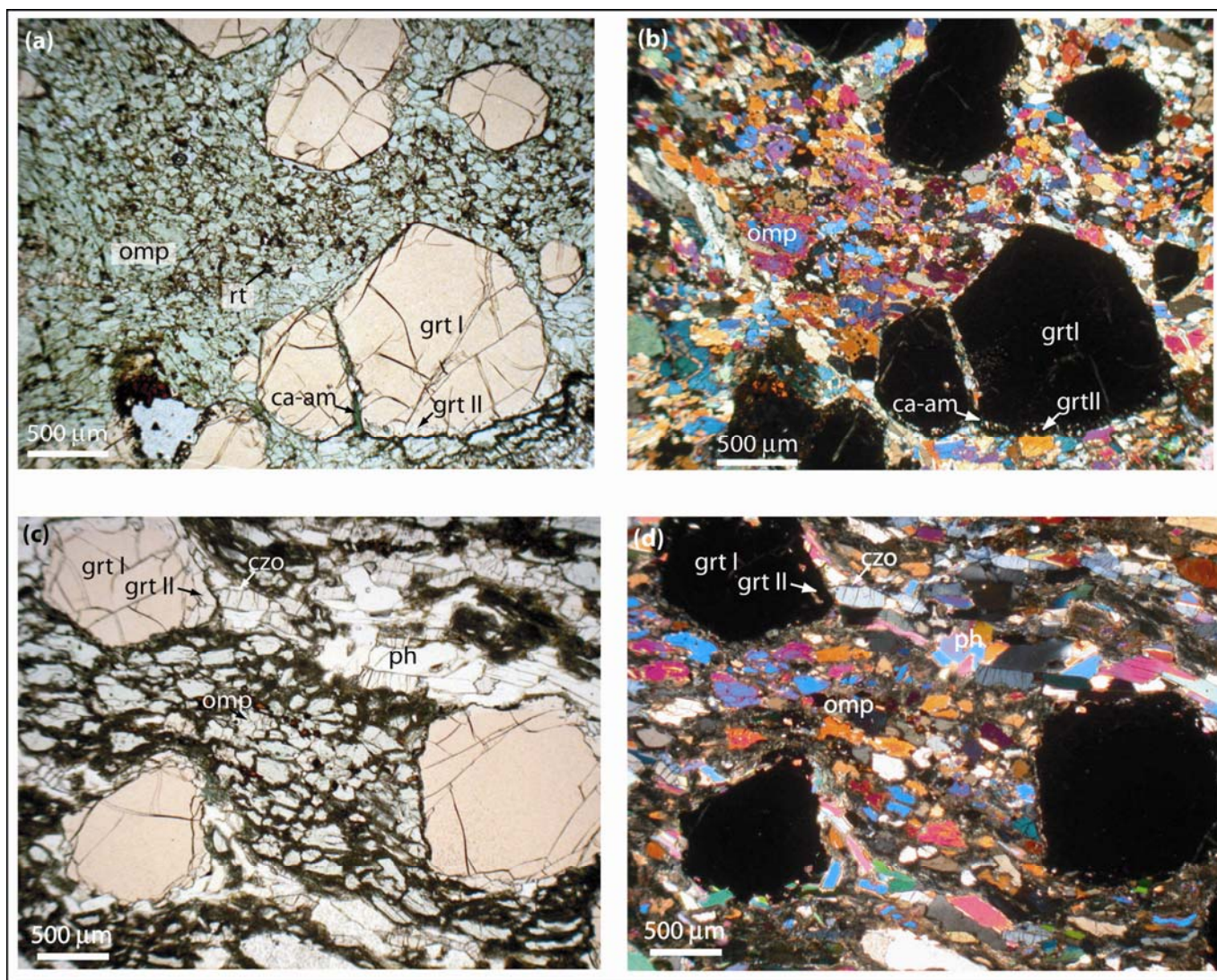


Figure III-12 : Clichés pris en lumière naturelle (LN) et lumière polarisée (LP) de lames minces (30 mm) de l'échantillon NOK10d. (a, LN)-(b, LP) Détail des yeux de grenat et omphacite. Noter la grande quantité de grains de rutile présents entre les joints de grains des omphacites. (c, LN)-(d, LP) Clichés des grenats de la foliation encadrés par des bandes riches en épidote, et phengites. La déstabilisation des omphacites en symplectite est également visible sur ce cliché. Pour le détail de la zonation des grenats se référer au texte.

Le contraste au niveau des assemblages minéralogiques entre les deux échantillons est imposé par la différence de composition des deux protolithes comme cela a été décrit pour l'ensemble des écloïtes observées dans la nappe de Lindås (Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1990 ; Boundy et al., 1992 ; Erambert & Austrheim, 1993). La grande quantité de disthène et épidote dans l'échantillon NOK10a reflète la forte concentration en calcium et aluminium de cet échantillon ; inversement la grande proportion de micas dans l'échantillon NOK10d reflète une plus grande quantité initiale en potassium.

III.2 Description des assemblages minéralogiques en fonction des sites texturaux

III.2.a Les yeux à omphacite et à grenat

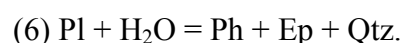
Ces yeux sont composés exclusivement de grenat et d'omphacite ainsi que de très nombreux grains de rutile (Figures III-12a et b). Ces yeux à grenat et omphacite sont les reliques des anciens lits à grenat et diopside de la granulite initiale. Les grenats présentent un cœur granulitique hérité (grenat I) de grande taille (de 0.5 à 1 mm environ), mais dans cet échantillon, ils sont caractérisés par la croissance d'une bordure secondaire écloïtique (grenat II – $\approx 200 \mu\text{m}$) correspondant à la réaction :



Le détail de cette zonation est discuté dans les paragraphes § III.2.c et § III.3.b.

III.2.b Bandes de cisaillement riches en phengite

Ces bandes, qui représentent les anciens lits à plagioclase et grenat des granulites initiales, se développent autour des yeux à grenat et omphacite et des porphyroblastes isolés de grenat. Elles sont très riches en phengite (Figures III-13a à e), épidote et quartz, issus de la réaction :



L'excédent en sodium de cette réaction est incorporé dans le réseau cristallin des omphacites et quelques plagioclases de type albite sont également présents. Le potassium nécessaire à la cristallisation des phengites provient des feldspaths potassiques présents sous forme d'antiperthite dans les plagioclases (Austrheim, 1990). La composante Fe et Mg des phengites doit provenir de la déstabilisation des diopsides et grenats présents localement dans les

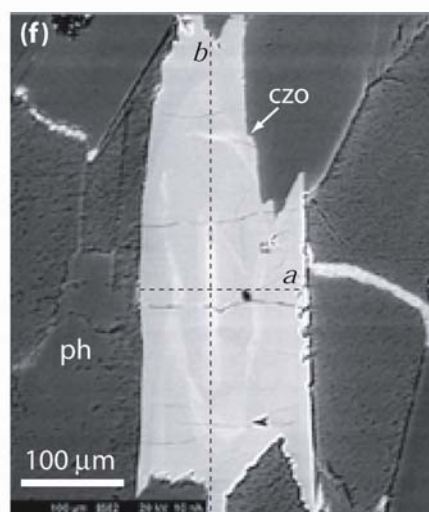
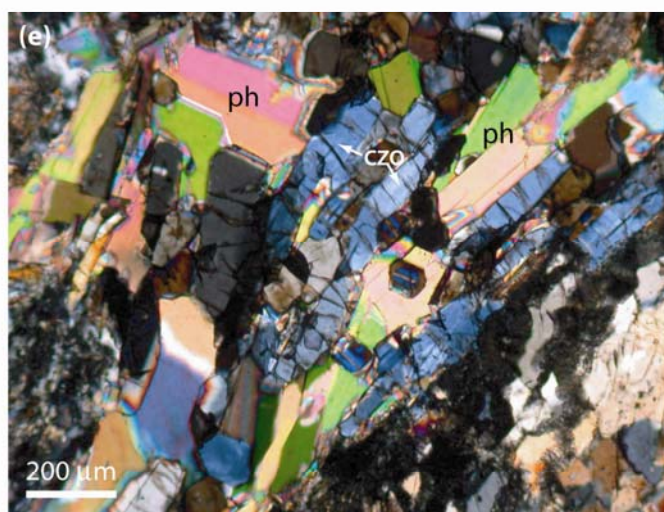
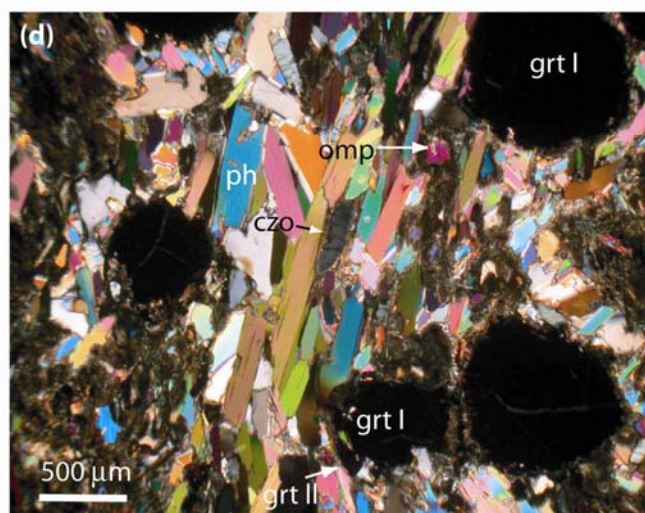
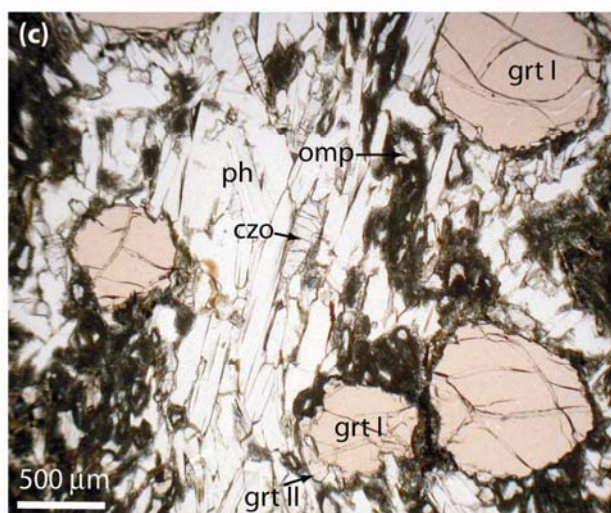
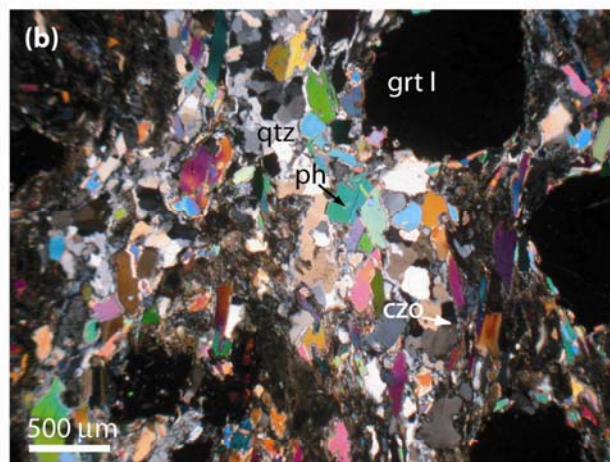
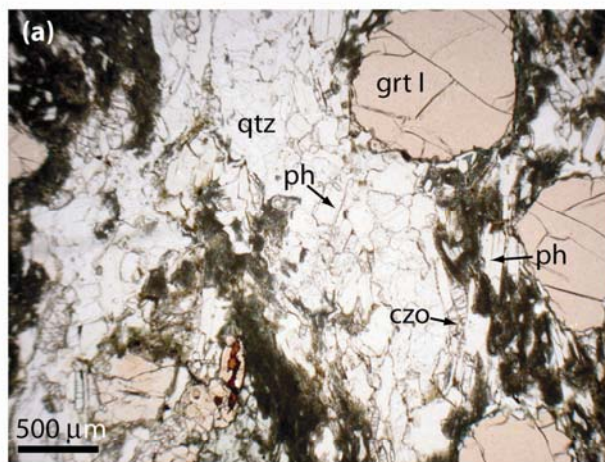


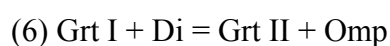
Figure III-13

anciens lits de plagioclases des granulites. La disparition complète des plagioclases et diopsides granulitique dans cet échantillon correspond au stade d'éclogitisation le plus avancé (troisième stade ; Chap. 2, §II.3.b) décrit pour les roches de la nappe de Lindås (Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1990 ; Matthey et al., 1994 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002).

En lumière polarisée et sur des clichés rétrodiffusés (Figures III-13e et f), les épidotes (clinozoisite) présentent le même type de zonation que les épidotes de l'échantillon NOK10a caractérisé par un cœur aciculaire.

III.2.c La zonation des grenats

Les grenats de cet échantillon sont caractérisés par la présence d'un cœur granulitique de type pyrope. Ce cœur est bien visible en lumière naturelle (couleur plus soutenue) et en image rétrodiffusée (Figure III-14). De plus il est souligné par une couronne d'inclusions de minéraux éclogitiques (phengite et omphacite, Figures III-14c et d). Contrairement aux grenats de l'échantillon NOK10a pour lesquels on observait clairement une consommation de ceux-ci durant l'éclogitisation, les grenats dans l'échantillon NOK10d, sont caractérisés par une surcroissance de type almandin secondaire éclogitique. Cette observation est en accord avec les observations de Erambert et Austrheim (1993) qui montraient que pour des protolithes de type gabbro, des grenats secondaires étaient cristallisés durant l'éclogitisation suivant la réaction simplifiée :



III.2.d Traces de l'amphibolitisation

De même que dans l'échantillon NOK10a, ce sont les omphacites qui sont les plus touchées par l'altération amphibolitique (Figures III-12c et d). Suivant les zones, elles présentent des déstabilisations en symplectites plus ou moins importantes conduisant à la formation d'amphiboles et plagioclases. Les grenats sont remplis par des produits de type amphibole calcique au niveau des fractures et dans les joints de grains des inclusions (Figure III-14). Les micas sont consommés en bordure et tendent à devenir plus potassiques (§III.3.c).

Figure III-13 (page de gauche) : Clichés pris en lumière naturelle (LN), lumière polarisée (LP) et rétrodiffusée (RD) de lames minces (30 µm) de l'échantillon NOK10d. (a, LN)-(b, LP)-(c, LN)-(d, LP) Détail de la foliation éclogitique caractérisée par l'assemblage phengite + épidote + quartz. (e, LP) Zoom sur une zone à épidote et phengite où la zonation optique des épidotes est visible. (f, RD) Photo d'une épidote encadrée par des phengites présentant une belle zonation optique. Les lignes en pointillés noirs donnent l'orientation des profils a et b décrits dans la figure III-15.

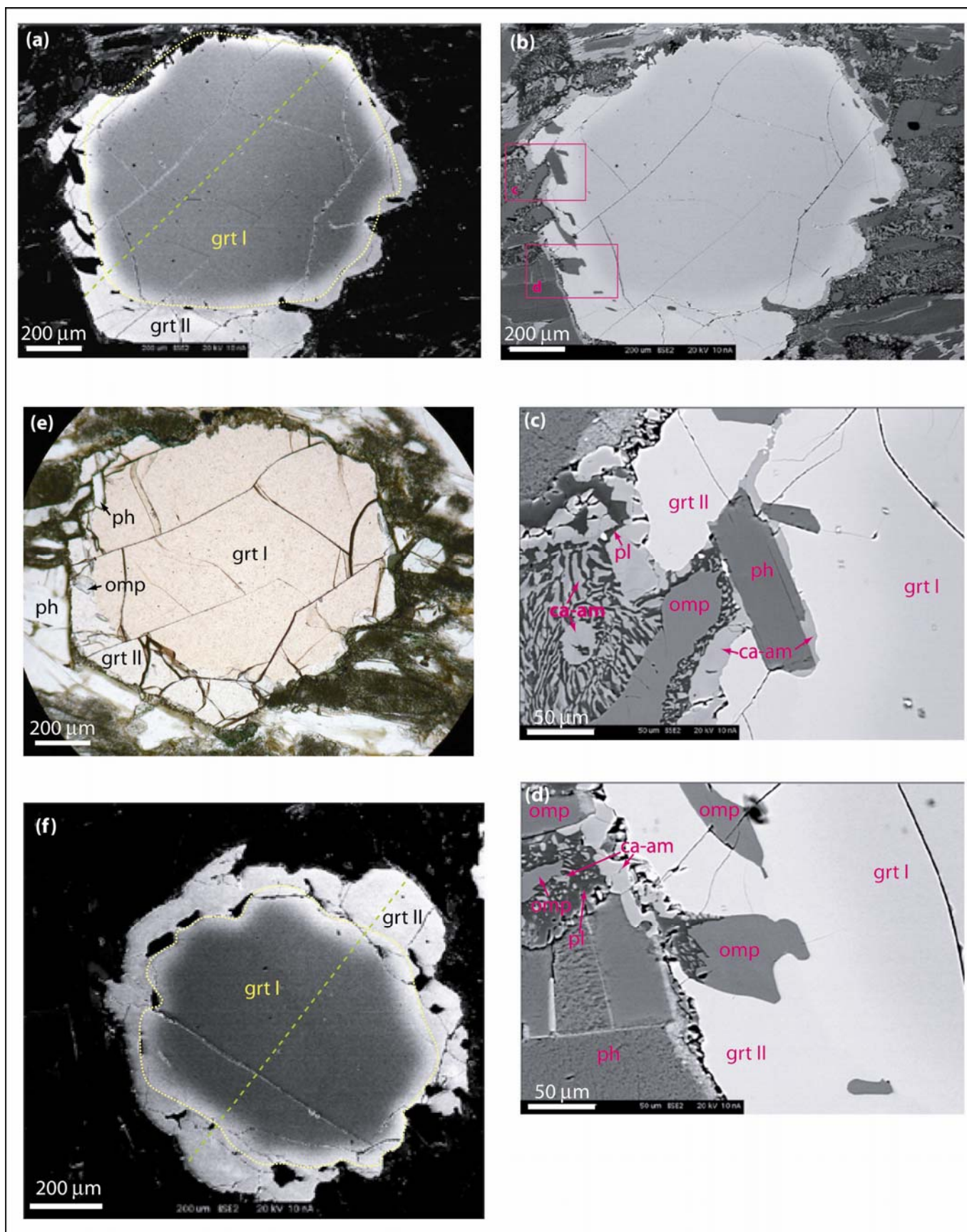


Figure III-14

III.3 Composition des phases minérales

III.3.a Les épidotes

Deux profils ont été réalisés dans une même épidote pour étudier les zonations observées en lumière polarisée (Tableau III-6, Figure III-15). Tout comme les épidotes de l'échantillon NOK10a, il n'y a pas de variation de grande amplitude des éléments majeurs exceptée une légère diminution de X_{czo} en bordure (0.61 à 0.42) qui correspond à l'altération amphibolitique. De plus, ces épidotes ont une composition différente de celles de l'échantillon NOK10a qui traduit les différences de composition chimique des deux roches. Les clinozoisite de l'échantillon NOK10d sont plus riches en fer et moins riches en aluminium et calcium que celles de NOK10a.

III.3.b Les grenats

Les grenats présentent une zonation très claire en lumière naturelle et en image retrodiffusée (Figure III-14), deux profils en éléments majeurs ont été réalisés dans ces grenats (Tableau III-7 ; Figure III-16). Ils sont constitués d'un cœur de type pyrope-almandin (Alm 48-49 Prp 34-37 Grs 14-12) hérité de la paragenèse granulitique (grenat I), entouré d'une bordure ici recristallisée de grenat secondaire éclogitique (grenat II) plus riche en calcium et fer (Alm 53-55 Prp 19-21 Grs 22-26). Entre ces deux zones, la bordure du grenat I présente une zonation continue marquée par une augmentation progressive de Fe, Ca et Mn accompagnée par une diminution de Mg et Mg# (Alm 55-58 Prp 23-26 Grs 16-20).

Figure III-14 (page de gauche) : Clichés pris en lumière naturelle (LN) et retrodiffusée (RD) de lames minces (30 µm) de grenats de l'échantillon NOK10d. (a, RD)-(b, RD)-(e, RD) photo d'un grenat où la zonation optique est très claire. Le grenat granulitique (grt I) forme un cœur sombre au centre et plus clair en bordure, zonation délimitée sur la figure (a) par une ligne en pointillés jaunes. Le grenat éclogitique (grt II) forme une excroissance plus claire en bordure et contient de nombreuses inclusions de minéraux éclogitiques. La ligne en pointillés verts de la figure (a) correspond à l'orientation du profil décrit en figure III-16b. Les deux cadres de la figure (b) se réfèrent aux figures (c, RD) et (d, RD) montrant un agrandissement des zones d'inclusion dans le grenat secondaire éclogitique. Sur ces clichés on peut observer la déstabilisation des minéraux éclogitiques en symplectites lors de l'exhumation dans le faciès amphibolitique. (f, RD) photo d'un autre grenat montrant la surcroissance du grenat éclogitique (grt II) autour du grenat granulitique (grt I) délimitée par la ligne en pointillés jaunes. La ligne en pointillés verts correspond à l'orientation du profil décrit dans la figure III-16a.

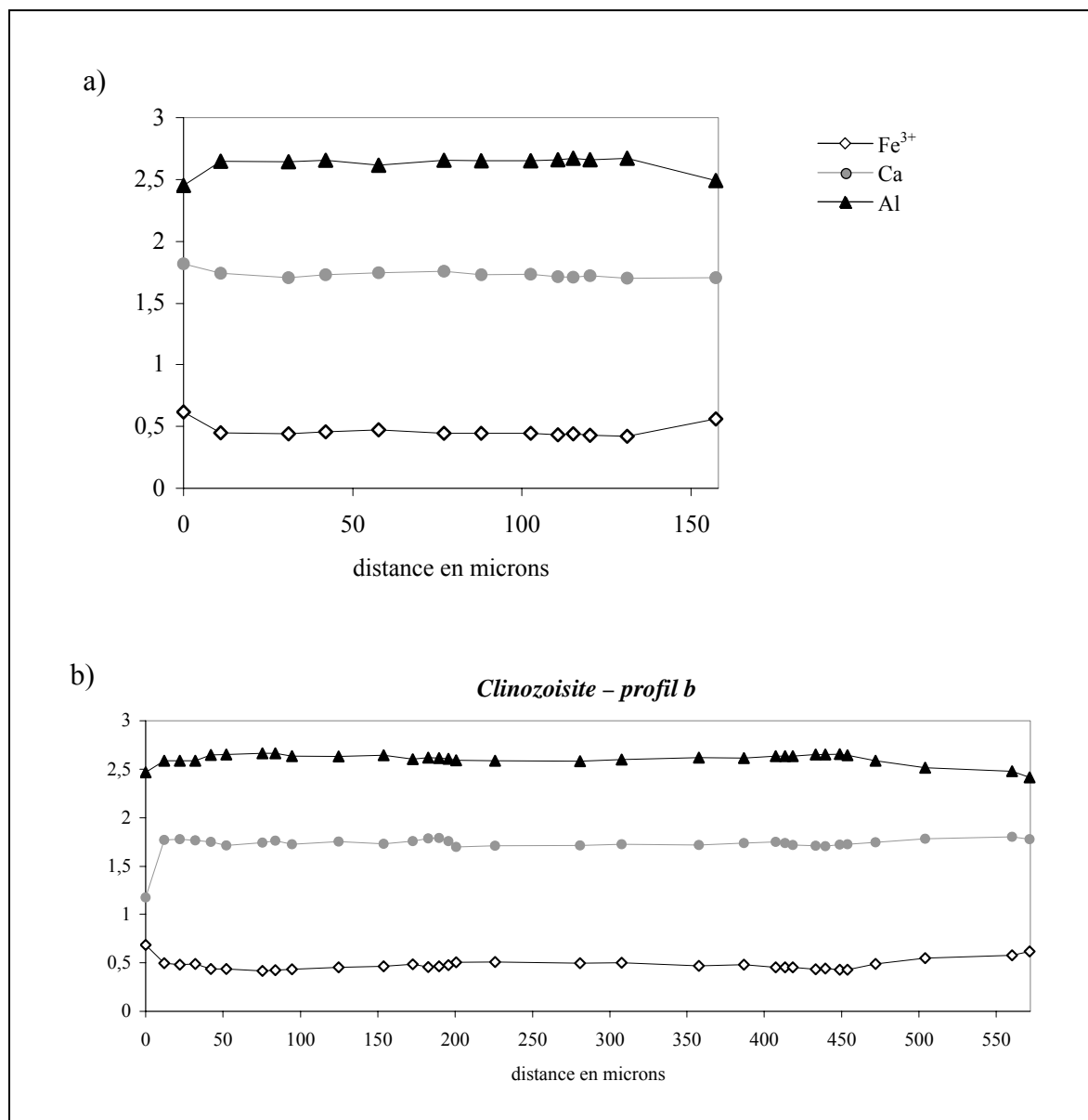


Figure III-15 : Profils réalisés à la sonde électronique dans une épidote de l'échantillon NOK10d. L'orientation de ces profils est donnée dans la figure III-13f. Ces profils montrent une composition relativement homogène dans tout le grain, excepté pour les points de bordures qui présentent une variation nette en raison de l'altération des épidotes dans le faciès amphibolitique.

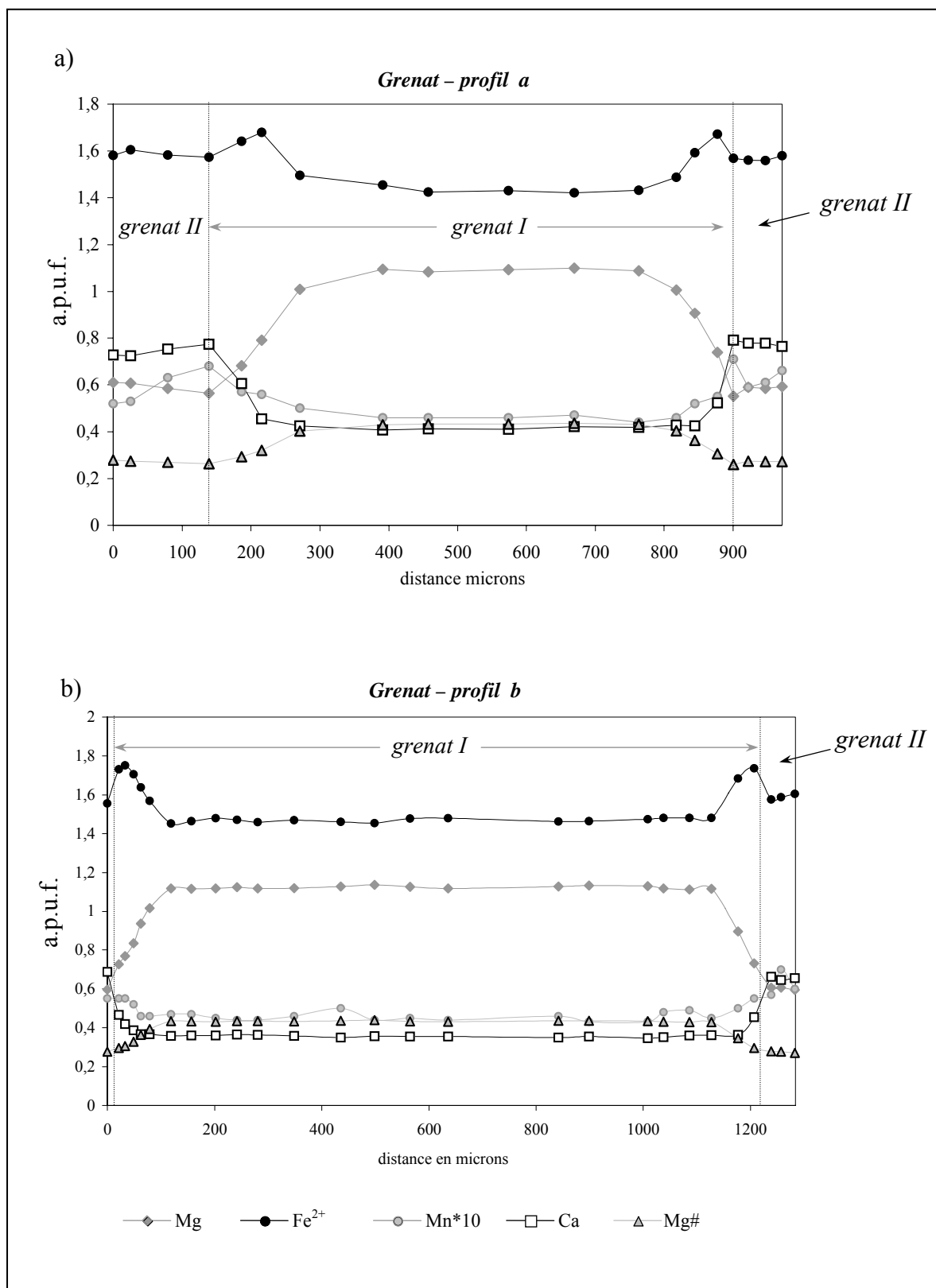


Figure III-16 : Profils réalisés à la sonde électronique dans deux grenats de l'échantillon NOK10a La limite entre les deux grenats, granulitique (grenat I) et éclogitique (grenat II) est donnée sur les profils. Pour le détail des zonations, se référer au texte. (a) L'orientation du profil est montrée par la ligne en pointillé vert dans la figure III-14f. (b) L'orientation du profil est montrée par la ligne en pointillé vert dans la figure III-14a.

La composition des grenats de l'échantillon NOK10d est similaire aux compositions reportées pour les grenats issus de roches gabbroïques dans la nappe de Lindås (Austrheim & Griffin, 1985 ; Cohen et al., 1988 ; Boundy et al., 1992 ; Erambert & Austrheim, 1993 ; Matthey et al., 1994). La zonation du grenat I est typique des profils de diffusion enregistrés par les grenats lors du rééquilibrage partiel des grenats I durant le refroidissement qui a suivi le pic granulitique (Erambert & Austrheim, 1993). Les grenats de l'échantillon NOK10a ne présentaient pas de telles zonations. Cependant, il a été montré que la bordure de ceux-ci avait été partiellement détruite au cours de réactions minéralogiques d'éclogitisation impliquant les grenats I. La dissolution partielle des grenats I durant l'éclogitisation a vraisemblablement entraîné la disparition de l'empreinte du refroidissement qui a suivi l'événement granulitique. Dans l'échantillon NOK10d, le grenat n'a pas été consommé ; au contraire, un grenat secondaire a cristallisé autour, jouant le rôle de bouclier pour le grenat I, ce qui a permis de préserver une telle zonation.

III.3.c Les micas

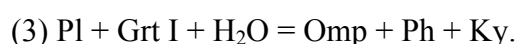
Une série d'analyses effectuée sur les micas de l'échantillon NOK10d présente un problème au niveau de l'analyse du potassium (Tableau III-8). Celui-ci a été sous-estimé lors des mesures en raison d'un problème de calibration. Cet effet est très clair sur la figure III-18a qui présente la corrélation Na vs. K. Deux groupes définissent deux droites de corrélation de même pente mais décalées au niveau du potassium. Cependant, les autres éléments analysés n'ont pas présenté de problèmes. Par conséquent, les analyses ont été conservées et seul le potassium n'est pas considéré en tant que valeur absolue. Toutefois, les variations relatives en potassium seront discutées sur les profils.

D'un point de vue général, les phengites de l'échantillon NOK10d sont plus substituées que celles de l'échantillon NOK10a avec Si entre 3.16 et 3.21 a.p.f.u. et Fe+Mg entre 0.3 et 0.4 a.p.f.u. (Tableau III-8 ; Figure III-18b), plus riches en Fe (autour de 0.2 a.p.f.u. contre 0.1 a.p.f.u. au maximum pour les phengites de l'échantillon NOK10a ; Tableaux III-8 et III-3), mais moins riches en Na et Al (Na entre 0.06 et 0.15 a.p.f.u et Al total entre 2.44 et 2.57 a.p.f.u ; Tableau III-8 ; Figure III-18c). Ces distinctions reflètent à nouveau la différence chimique des deux protolithes de ces échantillons (Figure III-1).

Les profils réalisés dans trois grains suivant deux directions cristallographiques (parallèle et perpendiculaire à l'axe c ; Tableau III-8 ; Figures III-17a à e) montrent des compositions relativement homogènes au cœur d'un même grain et des variations plus ou moins

importantes en bordure, révélant l'altération de ces phengites dans le faciès amphibolitique. Au cœur des grains, les variations en Fe et Mg sont symétriques et deviennent opposées en bordure avec une augmentation du Fe et une diminution du Mg. En bordure, les variations en K suivent celles en Fe, et la quantité de Na diminue (Na varie de 0.18 a.p.f.u au coeur à 0.07 a.p.f.u en bordure dans un même grain). Cette évolution correspond à l'enregistrement du refroidissement dans le faciès amphibolitique.

La composition des phengites de la matrice (phengites 1, 2 et 3) est relativement similaire entre les différents grains. Par contre les phengites analysées en inclusion dans les grenats (phengite 5) ou juste au contact des grenats (phengite 4) présentent des compositions légèrement différentes. Elles sont plus riches en Fe (autour de 0.20 a.p.f.u contre 0.15 a.p.f.u en moyenne dans les phengites de la matrice ; Tableau III-8 ; Figures III-18c et d). La plus forte concentration en fer des micas en inclusion dans les grenats est directement corrélée au fait que les grenats almandin participent à la réaction minéralogique au cours de laquelle ces phengites ont cristallisé. Cette interprétation rejoint l'observation faite pour les phengites qui ont cristallisé en bordure des grenats dans l'échantillon NOK10a selon la réaction :



III.3.d Les autres phases minérales : clinopyroxène, plagioclase et amphibole

L'analyse des omphacites en inclusion dans les grenats et dans la foliation ne montre pas de différence entre ces deux populations. Elles ont un taux de jadéite entre 53.7 et 56.6% (Tableau III-9) comparable à celui de l'omphacite analysée dans l'échantillon NOK10a (Tableau III-5).

Des plagioclases issus de la déstabilisation des omphacite ont été analysés. Les données ne sont pas toujours de très bonne qualité (somme atteignant 97%) étant donné la difficulté à analyser ces symplectites. Ils sont de type albite ($X_{\text{ab}} = 0.75\text{-}0.89$, Tableau III-9).

Les amphiboles produites lors de l'altération des grenats et de l'omphacite dans le faciès amphibolitique sont principalement de type sodi-calcique ($((\text{Ca}+\text{Na})_{\text{B}} > 1.5$, Tableau III-9).

a) *Phengite 1 – profil a*

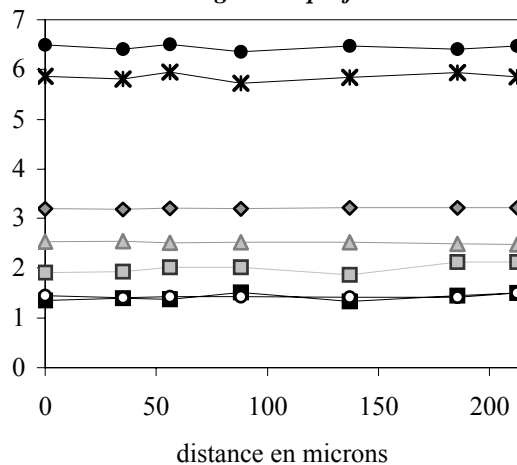
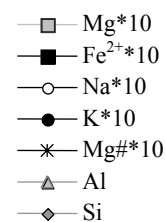
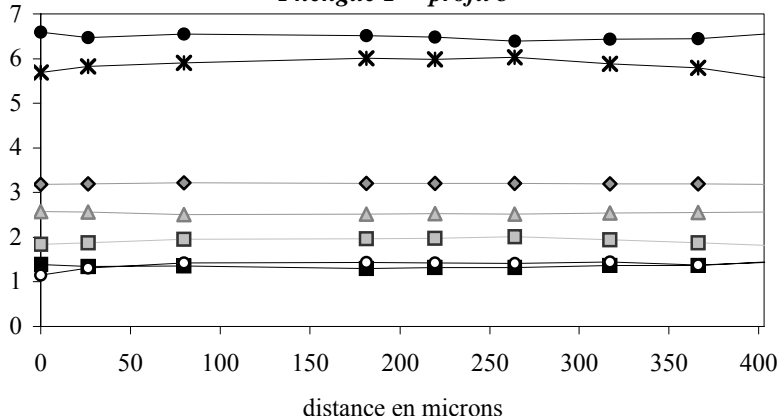
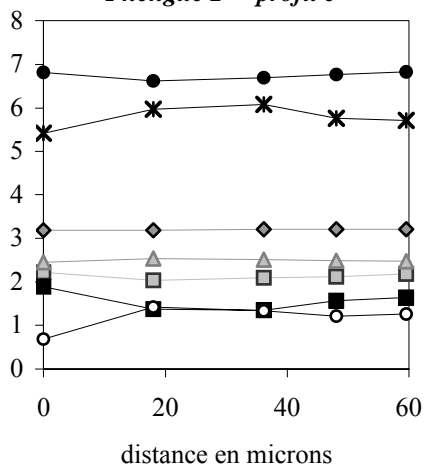


Figure III-17 : (a)-(e) cinq profils réalisés à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10d. L'ensemble de ces profils montre des compositions relativement homogènes dans les grains, avec une légère variation pour les derniers points traduisant l'altération des phengites dans le faciès amphibolitique.

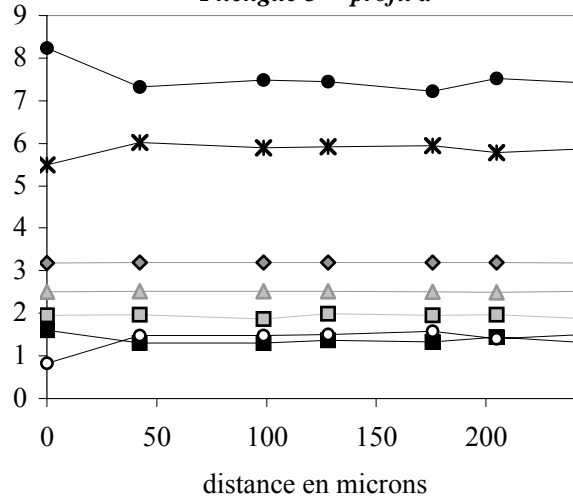
b) *Phengite 1 – profil b*



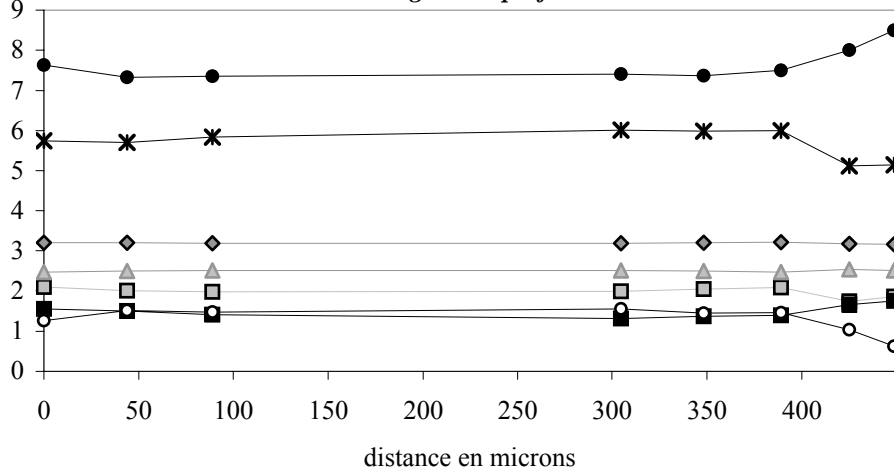
c) *Phengite 2 – profil c*



d) *Phengite 3 – profil d*



e) *Phengite 3 – profil e*



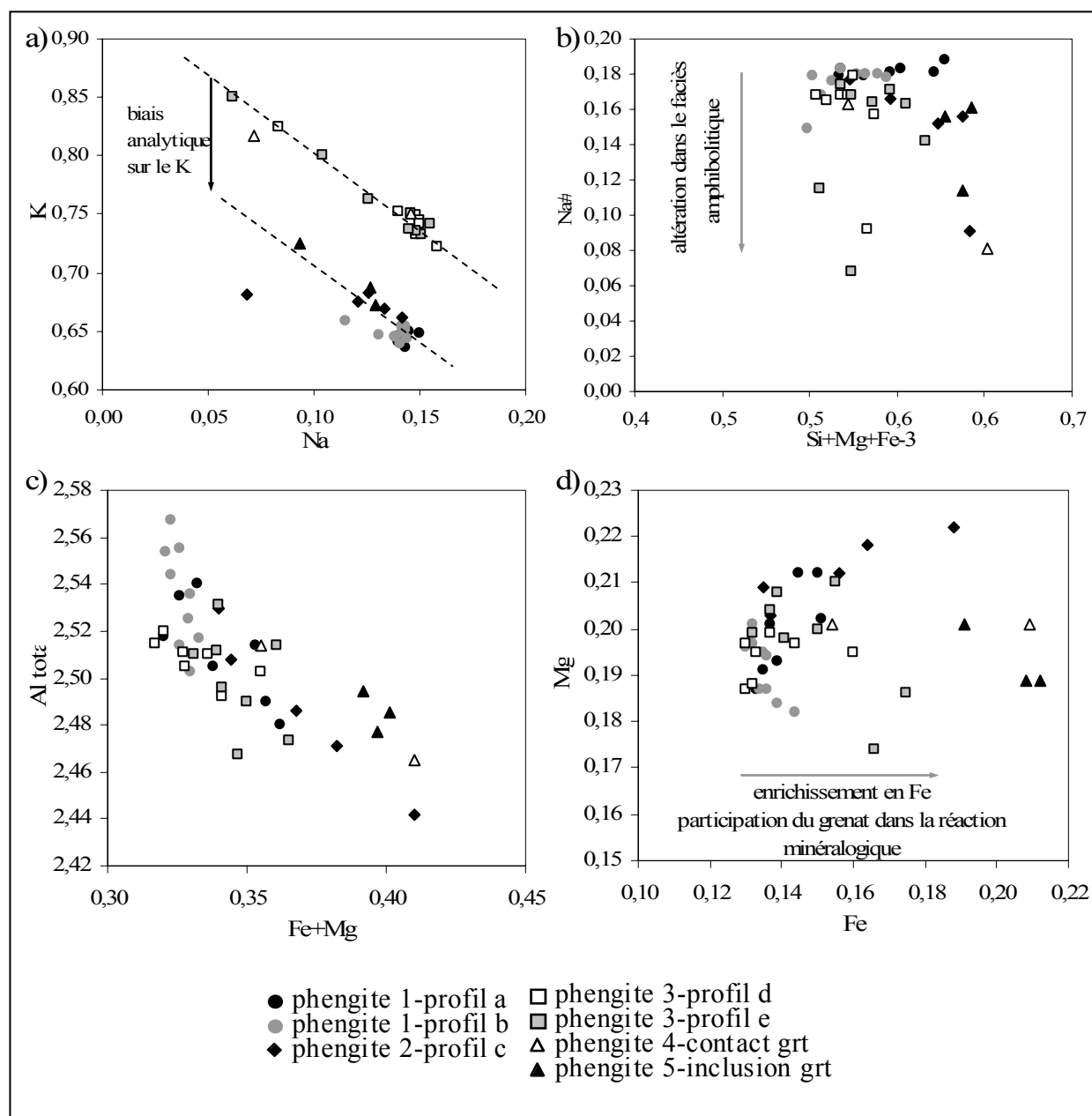


Figure III-18 : diagrammes décrivant la composition des phengites de l'échantillon NOK10d classées par grain et par profil. (a) diagramme K vs. Na, (b) diagramme Na# vs. Si+Mg+Fe-3, (c) diagramme Al total vs. Fe+Mg, (d) diagramme Mg vs. Fe.

IV Synthèse des observations

Ces premières observations permettent d'apporter un grand nombre de contraintes par rapport aux systèmes étudiés. Le terme « système » employé ici, désigne l'ensemble des phases composant un échantillon d'environ 10 cm³. Le premier système défini par l'échantillon NOK10a présente une composition globale de type anorthosite, riche en aluminium et calcium alors que le second système défini par l'échantillon NOK10d présente une composition globale plutôt de type gabbro et est plus riche en fer et potassium. Les deux systèmes contiennent des grenats en proportion égale. Par contre l'échantillon NOK10a contient très peu de phengite alors que les phengites représentent une des phases majoritaires de l'échantillon NOK10d en raison d'une plus grande quantité de potassium disponible dans ce système.

L'échantillon NOK10a présente un grand nombre de sous-structures héritées de l'événement granulitique telles que les coronites, le litage granulitique originel ainsi que les grenats. L'échantillon NOK10d a également préservé les grenats de l'assemblage granulitique localisés au cœur de grenats secondaires éclogitiques, ainsi que l'empreinte du litage granulitique initial. Excepté les grenats qui sont en partie hérités de l'assemblage granulitique, l'ensemble des minéraux éclogitiques ne présente pas de zonation particulière en éléments majeurs, ni de cœurs hérités. Cette constatation rejoint les observations effectuées par différents auteurs dans la nappe de Lindås (Austrheim & Griffin, 1985 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002). Ceci montre que les réactions de cristallisation ont été complètes lors de l'éclogitisation et enregistrent une gamme relativement restreinte de condition de pression et de température. Les différentes phases minérales enregistrent cependant de façon plus ou moins pénétrative l'amphibolitisation rétrograde. L'altération dans le faciès amphibolitique est limitée à une dizaine de microns en bordure des grains de phengite et quelques microns en bordure des grains d'épidote ; les omphacite présentent la plus forte déstabilisation et sont partiellement, voir totalement dans certaines zones, converties en symplectites (amphibole et plagioclase) ; les grenats sont corrodés en bordure et dans les fractures et remplacés par des amphiboles sodi-calciques.

L'analyse des différentes phases minérales en fonction des sites texturaux dans lesquels elles peuvent être localisées a révélé que la composition des minéraux éclogitiques était fortement dépendante de la nature des minéraux impliqués dans les réactions de cristallisation. De plus,

au deuxième ordre, l'analyse des phengites a révélé que de légères différences de composition existent entre deux grains issus d'un même processus de cristallisation. Ces différences seraient un héritage de la composition des minéraux précurseurs (plagioclases antiperthitique ici) et reflèteraient les hétérogénéités de l'assemblage originel.

L'ensemble de ces observations montre que durant l'éclogitisation, la déformation ainsi que la circulation de fluide n'a pas permis une redistribution homogène des éléments à l'échelle de l'échantillon. La déformation intervient en réduisant la taille des grains et donc en augmentant les surfaces réactionnelles ainsi qu'en créant des zones de faiblesse favorisant la circulation des fluides. Les fluides vont jouer le rôle de catalyseur au niveau thermodynamique et vont également se surajouter au système en tant que phase propre de par leur composante H₂O qui entre dans la composition de certains minéraux éclogitiques tels que les phengites ou les épidotes. Par contre, le couple fluide-déformation joue un rôle limité au niveau du transport des éléments. En effet, des hétérogénéités de composition de petite échelle (équivalente à la taille des grains, soit quelques centaines de microns) reflétant les hétérogénéités de composition de l'assemblage granulitique initial sont préservées, ainsi que des structures héritées de la granulitisation.

***C**hapitre 4 :*

Apports de l'étude géochimique

*Caractérisation des phases en
éléments en trace*

I	Introduction	169
I.1	Généralités.....	169
I.2	Comportement des éléments en trace dans les roches métamorphiques	169
I.3	Approche analytique	170
I.4	Rappel de nomenclature	172
II	Caractérisation des roches totales NOK10a et NOK10d.....	173
II.1	Les terres rares	173
II.2	Les LILEs	175
III	Caractérisation en éléments en trace des minéraux de l'échantillon NOK10a	177
III.1	Les grenats.....	177
III.1.a	Les Terres Rares (REE).....	177
III.1.b	Les LILEs.....	182
III.2	Les épidotes.....	184
III.2.a	Les terres rares (REE)	185
III.2.b	Les LILEs	189
III.3	Les disthènes	191
III.3.a	Les terres rares.....	191
III.3.b	Les LILEs.....	193
III.4	Les pyroxènes.....	194
III.4.a	Les terres rares.....	195
III.4.b	Les LILEs	195
III.5	Les phengites.....	197
III.5.a	Les terres rares.....	198
III.5.b	Les LILEs	205
IV	Caractérisation en éléments en trace des minéraux de l'échantillon NOK10d	206
IV.1	Les grenats.....	206
IV.1.a	Les terres rares.....	207
IV.1.b	Les LILEs	209
IV.2	Les épidotes.....	212
	Les terres rares.....	214
IV.2.b	Les LILEs	215
IV.3	Les symplectites	217
IV.3.a	Les terres rares.....	217
IV.3.b	Les LILEs.....	221
IV.4	Les phengites.....	223
IV.4.a	Les terres rares.....	223
IV.4.b	Les LILEs	225
V	Bilan des observations.....	227
V.1	Le flux des éléments durant l'éclogitisation et l'altération amphibolitique	227
V.2	Localisation du Rb, Sr, Sm et Nd dans les assemblages	231
V.3	Conclusions sur les expériences de lessivage	233

I Introduction

1.1 Généralités

Dans les structures cristallines dominantes, les cations « majeurs » très électropositifs sont associés aux anions silicatés par des liaisons essentiellement ioniques. Au sein d'un site, l'énergie réticulaire découle des interactions électrostatiques qui s'exercent entre cations et anions. Cette énergie est proportionnelle au rapport Z/R d'après la loi de Coulomb (Z = charge du cation et R = rayon cristallin : distance entre le noyau du cation et le noyau de l'anion). Toute substitution d'un cation par un autre fait varier cette énergie réticulaire. On peut donc admettre qu'une substitution se trouve d'autant plus aisée que cette énergie est faible. De ce fait, un élément se substituera plus facilement à un autre si son rayon ionique et sa charge sont proches, on parle alors de substitution isomorphe. A des conditions de pression et de température données, les différents paramètres qui vont contrôler l'incorporation des éléments en trace dans un cristal par substitution isomorphe à un cation majeur sont :

- la composition chimique en éléments majeurs et en trace du cristal et sa structure cristallographique,
- la compatibilité de charge et de rayon ionique entre l'élément en trace et le cation majeur,
- l'existence de mécanismes permettant d'équilibrer les charges lors de substitutions hétérovalentes.

Pour les ions qui peuvent posséder des états de valence variables, la possibilité d'équilibrage de charge dans les substitutions hétérovalentes peut être fortement dépendante de la fugacité d'oxygène (fO_2). Quand une phase fluide est présente dans le système, la composition et la structure du fluide peuvent également exercer un contrôle important sur la substitution d'éléments en trace. Cependant, étant donné que la structure des cristaux est beaucoup plus régulière et rigide qu'une phase fluide, les minéraux acceptent dans leur site cristallin seulement des ions de charge et de rayon voisin au cation majeur qui occupe normalement ce site. Par conséquent, les contraintes cristallographiques et chimiques sont les plus importantes au premier ordre pour interpréter la répartition des éléments en trace dans les minéraux.

1.2 Comportement des éléments en trace dans les roches métamorphiques

Dans le cas des roches métamorphiques, la signature en éléments en trace des différents minéraux du métamorphisme va dépendre dans un premier temps du type d'assemblage minéralogique qui caractérise la roche. Par exemple, la présence ou l'absence de grenats dans l'assemblage minéralogique va fortement influencer la signature en éléments trace de certaines phases minérales comme les amphiboles (e.g. Pride & Muecke, 1981 ; Grauch, 1989) ou les zircons (e.g. Rubatto, 2002). De plus, la signature en éléments en trace des différentes phases minérales sera fonction de l'histoire réactionnelle de la roche, et en particulier de la déstabilisation de minéraux accessoires qui concentrent certains éléments en traces (Bingen et al., 1996 ; Kretz et al., 1999 ; Bea & Montero ; 1999). Ces processus ont été bien mis en évidence par exemple dans l'étude des zonations en terres rares de grenats (Hickmott et al., 1987 ; Sevigny, 1993 ; Chernoff & Carlson, 1999 ; Pyle & Spears, 1999 ; Xiao et al., 2001 ; Magloughlin & Koenig, 2002 ; Herman & Rubatto, 2003).

De nombreux auteurs se sont intéressés au comportement des éléments en trace au cours des processus de recristallisation métamorphiques qui opèrent lors du transfert dans les zones de subduction de roches de différentes natures (i.e. Sorensen & Grossman, 1989 ; Shatsky et al., 1990 ; Tribuzio et al., 1996 ; Sorensen et al., 1997 ; Nagazaki & Enami, 1998 ; Arculus et al., 1999 ; Becker et al., 2000 ; Herman, 2002 ; Spandler et al., 2003 ; Rubatto & Herman, 2003). En effet, la description du comportement des éléments en trace lors de ces processus apporte de nombreuses contraintes sur le recyclage des éléments dans le manteau, mais aussi sur la genèse du magmatisme d'arc. Cependant le comportement des éléments en trace à l'échelle de l'échantillon (redistribution des éléments entre les différents sites texturaux au cours des réactions minéralogiques) a rarement été étudié (e.g. Messiga et al., 1995 ; Sassi et al., 2000). Il existe toutefois des études discutant de la redistribution des éléments en trace entre les différents minéraux néoformés au cours du métamorphisme (Bingen et al., 1996 ; Tribuzio et al., 1996 ; Bea & Montero, 1999 ; Kretz et al., 1999 ; Zack et al., 2001 ; Zack et al., 2002a, 2002b ; Spandler et al., 2003). Or ces processus doivent probablement jouer un rôle important dans les rééquilibrages isotopiques entre les minéraux néoformés lors d'un événement métamorphique.

1.3 Approche analytique

Le but de l'observation de la distribution des éléments en trace dans nos échantillons était, dans un premier temps, de voir si des sous-équilibres locaux étaient préservés (variation de la

composition chimique d'une même phase minérale selon le site textural où elle a cristallisé, défini sous le terme de microdomaine ou microsite dans la littérature ; e.g. Messiga et al., 1995 ; Sassi et al., 2000 ; Zack et al., 2002a) afin d'apprécier la redistribution des éléments à l'échelle de l'échantillon. Le deuxième objectif était d'identifier les phases pouvant jouer le rôle de réservoir infini dans les processus de rééquilibrage isotopique pour les systèmes Rb/Sr et Sm/Nd.

Pour atteindre ces objectifs, deux approches complémentaires ont été adoptées : l'analyse de la distribution des éléments en trace in-situ par la méthode LA-ICP-MS, et l'analyse de fractions de minéraux séparés mises en solution et analysées par la méthode ICP-MS. Le détail de la procédure analytique qui a été suivi est donné dans l'annexe I (§ I.3 et II.1). La première approche, par voie ponctuelle, a été limitée d'un point de vue analytique, par la très faible concentration des éléments en trace contenue dans les échantillons étudiés. Les résultats obtenus sur les terres rares, et en particulier, sur les terres rares lourdes sont très mal contraints (spectres en « zig-zag »), et parfois inexploitable pour certains minéraux. En effet, les phengites et les disthènes qui sont très pauvres en terres rares et soumis à de forts effets de matrice lors de l'ablation laser (minéraux très transparents) restent difficilement analysables par voie ponctuelle. Cependant pour certains minéraux, l'allure générale des spectres permet de fournir des informations importantes. De plus, les faibles teneurs présentes au sein des échantillons ont conduit à utiliser des spots laser de grande taille (51 ou 77 μm) afin d'augmenter la sensibilité, mais avec un tel diamètre, souvent presque équivalent à la taille des grains, il n'a pas été possible d'effectuer de profil au sein des minéraux.

Toutefois, le couplage des deux approches (analyses in situ et analyses de fractions minérales en solution) peut se révéler très riche en informations. En effet, les analyses effectuées sur minéraux séparés à l'ICP-MS seront plus précises en raison de la plus grande quantité de matériel analysé, cependant, lors du tri optique des minéraux, effectué sous loupe binoculaire, des impuretés peuvent persister (inclusions, phases d'altération, ou grains mixtes). Ainsi, les analyses complémentaires par voie ponctuelle (LA-ICP-MS) sont également très utiles pour tester la pureté des fractions minérales qui feront ensuite l'objet d'analyses isotopiques (Prince et al., 2000).

Sur les fractions de minéraux séparés, des expériences de lessivage acide ont été réalisées. Des lessivages ont été effectués dans de l'acide chlorhydrique 2.5 N à chaud (120°C) pendant 30 minutes à 1 heure. Les lessivages en HCl s'attaquent préférentiellement au réseau des carbonates et des phosphates qui peuvent être présents en inclusion ou en altération secondaire en surface des grains. Certaines fractions ont subi un lessivage supplémentaire en

HCl 6N durant 3h (épidote et disthène). Ces expériences peuvent donc nous apporter plusieurs types d'information :

- sur la présence de phases en inclusion (Zhou & Hensen, 1995, DeWolf et al., 1996 ; Amato et al., 1999 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003), ou de phases d'altération (Griffin & Brueckner, 1985 ; De Wolf & Mezger, 1994 ; Frei, 1996 ; Frei et al., 1997; Abouchani et al., 2000),
- mais aussi, le lessivage préférentiel de certains éléments par rapport à d'autres qui ne peut être expliqué par la présence de phases en inclusion ou de phases d'altération doit nous renseigner sur la stabilité des éléments dans la structure cristalline des minéraux.

1.4 Rappel de nomenclature

Les éléments en trace considérés dans cette étude sont les éléments dit incompatibles (concentrés dans les liquides lors de la cristallisation fractionnée ou de la fusion partielle). Ils sont subdivisés en trois catégories dans le texte :

- les LILES (« Large Ion Lithophile Element » - éléments à large rayon ionique) qui regroupent le Rb, Cs, Ba, Sr et Pb (U et Th ne seront pas discutés) et qui sont, généralement, les plus mobiles dans les fluides ;
- les HFSE (« High Field Strength Elements » - éléments à valence élevée et à petit rayon ionique et rendus incompatibles du fait de leur valence) qui regroupent Nb, Ta, Zr et Hf considérés comme immobiles dans les fluides ;
- les REEs (« Rare Earth Elements » - terres rares). Les terres rares sont les éléments de transition interne constitués par le remplissage progressif des orbitales 4f (de l'élément Lanthane à Lutétium). Ce remplissage progressif explique le gradient régulier des propriétés chimiques de ces éléments, leur rayon ionique diminue progressivement de La à Lu ainsi que leur degré d'incompatibilité en fonction de leur numéro atomique. Elles sont toutes trivalentes à l'exception du Cérium qui peut être tétravalent en condition oxydante (surtout dans les milieux marins et sédimentaires) et l'Europium qui peut être divalent en condition réductrice. La proportion de Eu^{2+} par rapport à Eu^{3+} est fonction de la fugacité d'oxygène. Les terres rares sont subdivisées en trois catégories : les LREE (« Light REE » – terres rares légères de La à Nd), les MREE (« Middle REE » - terres rares moyennes de Sm à Gd) et les HREE (« Heavy REE » - terres rares lourdes de Dy à Lu).

Les éléments considérés pour les systèmes géochronologiques étudiés ici appartiennent aux LILEs d'une part (Rb et Sr) et aux REEs d'autre part (Sm et Nd). C'est pourquoi la discussion de nos résultats se focalise sur ces deux groupes, les HFSEs ne seront discutés que ponctuellement.

II Caractérisation des roches totales NOK10a et NOK10d

II.1 Les terres rares

Au premier ordre, les spectres en terres rares des deux échantillons présentent une diminution progressive des concentrations depuis les terres rares légères jusqu'aux terres rares lourdes ($(La/Lu)_n = 13.9$ pour NOK10a et 3.6 pour NOK10d ; Figure IV-1a ; Tableau IV-1a) et une anomalie positive marquée en Eu, $((Eu_n/Eu^*) = 5.3$ pour NOK10a et 1.9 pour NOK10d ; Figure IV-1a ; Tableau IV-1a ; les tableaux de données relatifs à ce chapitre sont regroupés dans l'annexe 4). L'enrichissement en LREE ainsi que l'anomalie en Eu est plus prononcée pour l'échantillon NOK10a issu d'un protolithe de type anorthosite que pour l'échantillon NOK10d issu d'un protolithe de type gabbro, et peut être directement corrélée avec la proportion initiale en plagioclase des deux protolithes. L'échantillon NOK10d est plus riche en REE que l'échantillon NOK10a ($La_n = 19.1$ dans NOK10d contre 6.4 dans NOK10a ; Figure IV-1a ; Tableau VI-1a).

La comparaison de la composition de nos échantillons avec celle d'autres éclogites et granulites de l'arc de Bergen (Rockow et al., 1997) peut nous informer sur le lessivage ou l'enrichissement en certains éléments en conséquence de la circulation de fluide lors de l'éclogitisation des échantillons étudiés. En effet, Rockow et al. (1997), sur la base de l'étude géochimique d'un grand nombre de granulites et d'éclogites associées, ont montré que le métamorphisme éclogitique était majoritairement isochimique concernant les terres rares (Chap. 2, II.6.c). Les données de la littérature ainsi que les données obtenues pour les deux échantillons étudiés ici sont reportées dans les diagrammes Ce_n vs. La_n et Sm_n vs. Nd_n en fonction du type de protolithe identifié pour les roches métamorphiques. Les analyses sont situées sur une même droite de corrélation définissant la série magmatique originelle (Figures

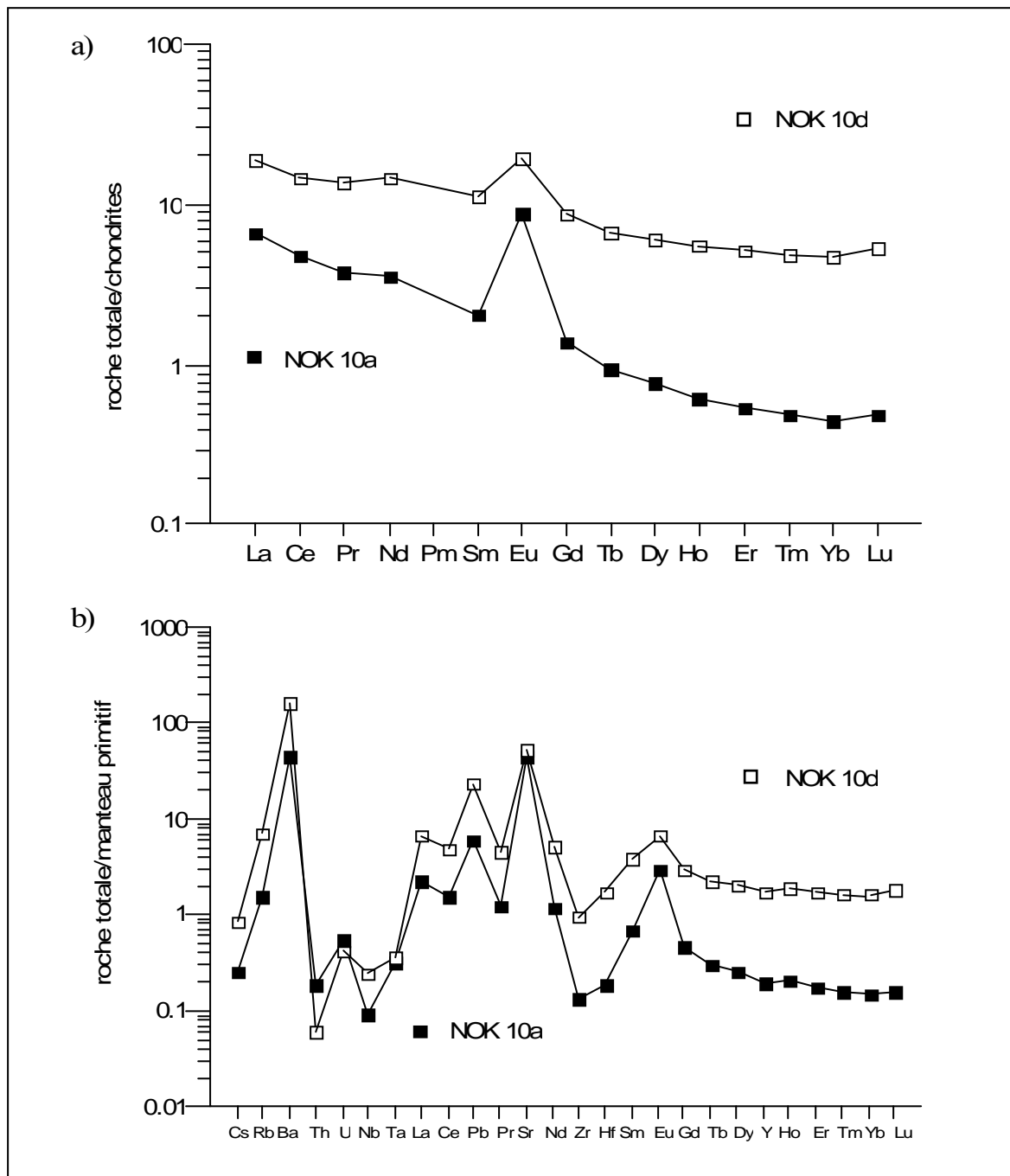


Figure IV-1 : (a) spectres des concentrations en terres rares des roches totales NOK10a et NOK10d normalisés aux chondrites. (b) spectres étendus des concentrations en éléments en trace des échantillons NOK10a et NOK10d normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

IV-2a, b) montrant qu'il n'y a pas eu de fractionnement entre ces éléments lors de la circulation des fluides associés à l'éclogitisation. La cohérence entre les concentrations en terres rares obtenues pour nos échantillons et celles d'autres éclogites et granulites de l'arc de Bergen, nous permet d'affirmer qu'il n'y a pas eu de lessivage ou d'enrichissement particulier en REE des éclogites étudiées, associé à la circulation de fluides.

II.2 Les LILEs

Les deux échantillons présentent des spectres élargis très proches (Figure IV-1b ; Tableau IV-1a). Pour les LILEs, ces échantillons sont relativement riches en Sr et Ba (Sr = 980 ppm dans NOK10a et 1100 ppm dans NOK10d et Ba = 320 et 1170 ppm), mais pauvre en Rb (1 et 4.6 ppm), et NOK10d est systématiquement plus riche en LILEs que NOK10a.

Les analyses en LILEs sont également comparées aux données existant dans la littérature (Rockow et al., 1997 ; Figure IV-2c). Le diagramme Ba vs. Sr (Figure IV-2c) présente deux droites de corrélation, une droite regroupant les concentrations des roches issues de gabbros ou anorthosites, et une droite regroupant les concentrations de roches issues de jotunite qui correspondent à une autre série magmatique. L'échantillon NOK10a suit la droite de corrélation de la série anorthositique, alors que NOK10d ainsi que d'autres roches d'origine gabbroïque analysées par Rockow et al. (1997) sont localisés entre les droites de corrélation des deux séries magmatiques, selon un axe définissant un enrichissement en Ba. Cet enrichissement en Ba peut être soit originel (présent dans le protolithe), soit tardif et lié à un apport de Ba par les fluides qui auraient lessivé du baryum par ailleurs lors de leur circulation. Cette deuxième hypothèse est favorisée car, comme cela a été détaillé dans le chapitre 2 (§II.6.c), une délocalisation des éléments alcalins par les fluides a été reportée localement dans la nappe de Lindås (Jamtveit et al., 1990 ; Matthey et al., 1994 ; Rockow et al., 1997 ; Boundy et al., 2002). Cette délocalisation est liée notamment au transport par les fluides d'éléments en excès issus de la déstabilisation de scapolithes riches en Ba dans les granulites initiales (Boundy et al., 2002).

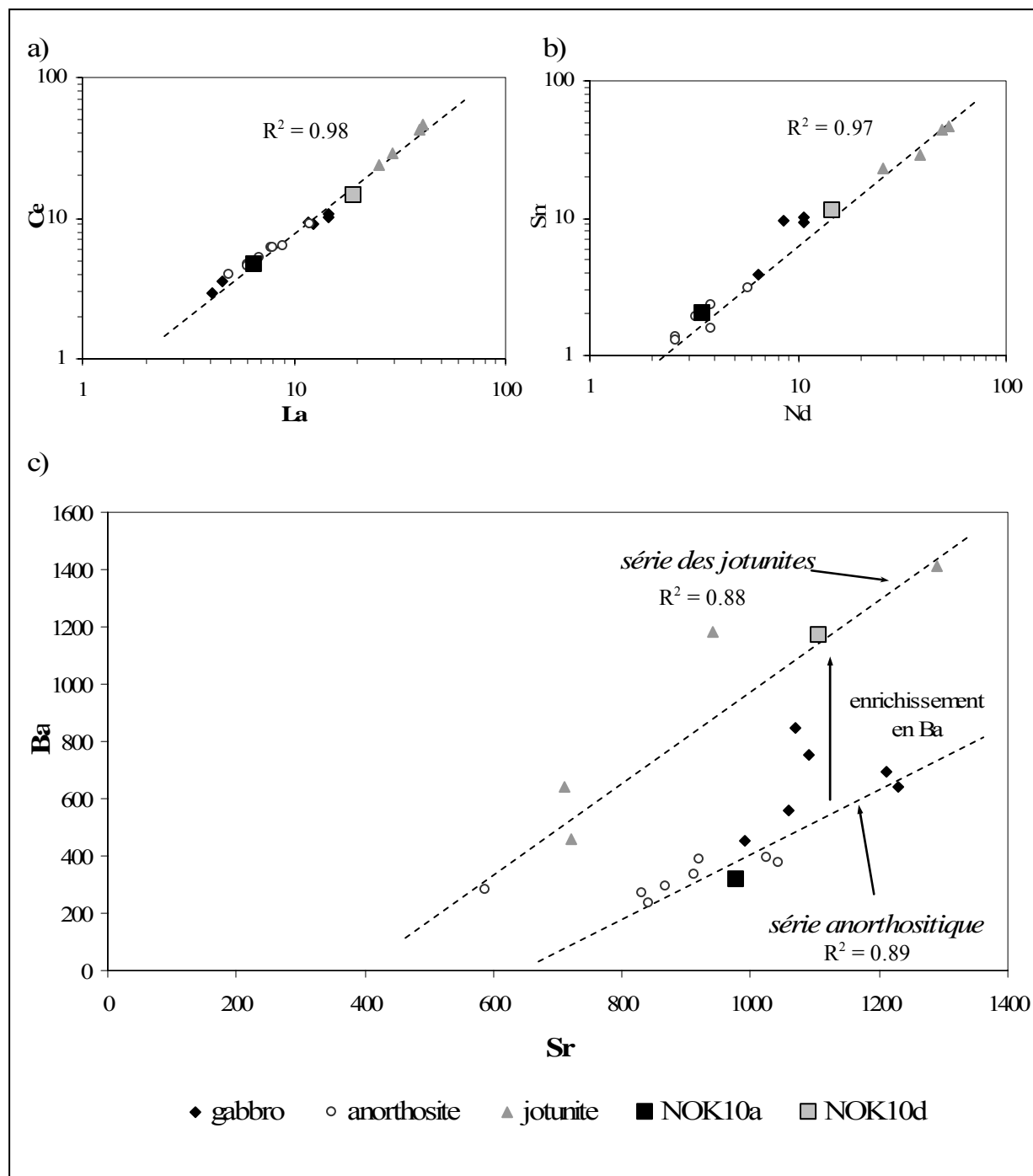


Figure IV-2 : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace des échantillons NOK10a et NOK10d comparées à celles de granulites et élogites de la nappe de Lindås (données de Rockow et al., 1997). Les données des granulites et des élogites sont classées selon la nature de leur protolithe (anorthosite, gabbro ou jotunite). (a) Ce vs. La, (b) Sm vs. Nd, (c) Ba vs. Sr. (concentrations en ppm et normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

III Caractérisation en éléments en trace des minéraux de l'échantillon NOK10a

Différentes phases minérales ont été analysées : épidote, disthène, grenat et phengite, ainsi que des fractions concentrées en omphacite et diopside. Ces dernières seront nommées symplectites de la foliation et symplectites des coronites. Comme ces phases minérales sont fortement déstabilisées, il n'était pas possible d'obtenir des fractions pures d'omphacite, ni de diopside lors du tri optique. De plus, les diopsides contiennent en inclusion, au sein de leur réseau cristallin, des aiguilles très fines d'épidote qui ne peuvent être éliminées.

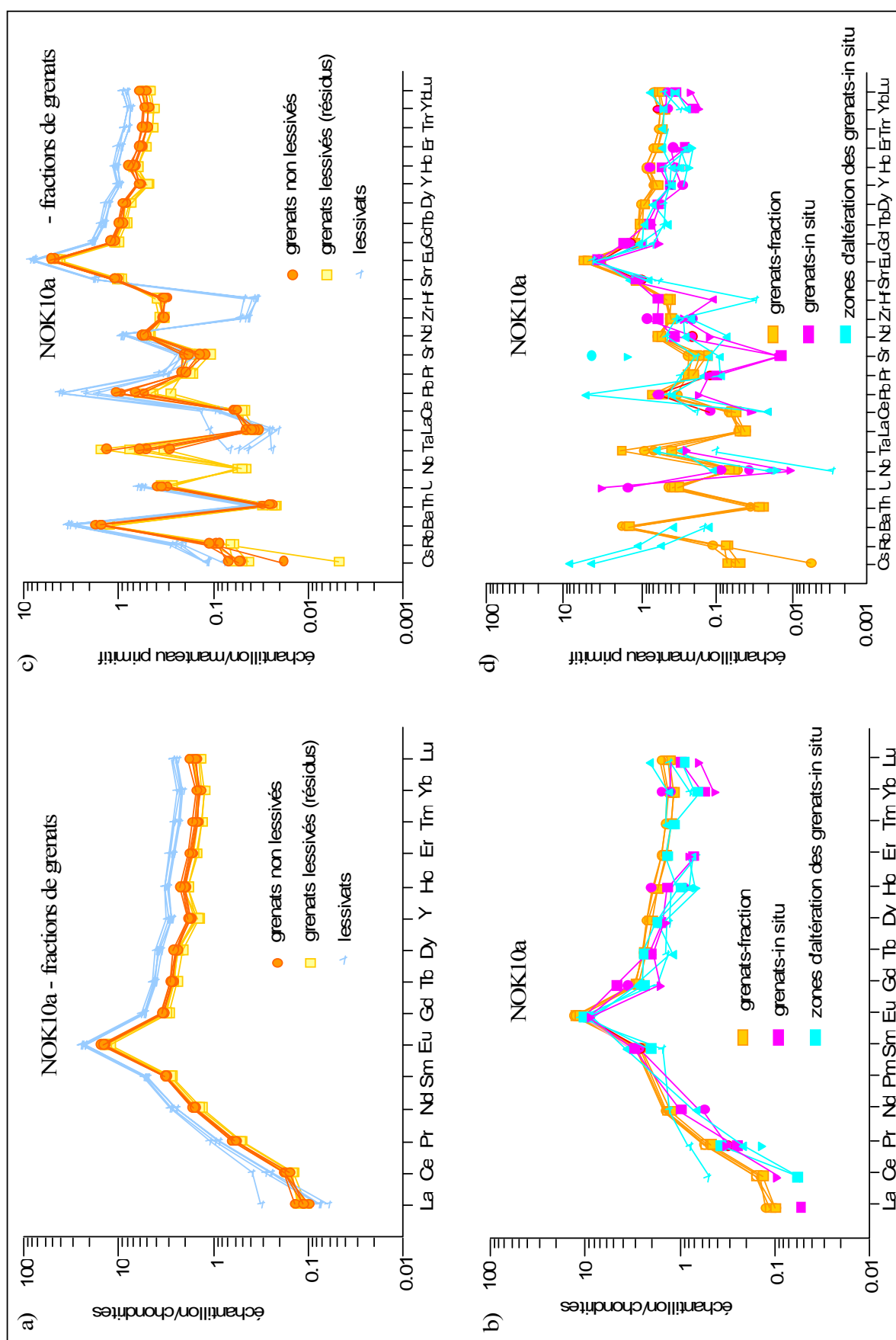
III.1 Les grenats

III.1.a Les Terres Rares (REE)

Les REEs, dans les grenats, se substituent aux cations divalents du site octaédrique (Fe, Mg et Ca). Ces cations sont de relativement petite taille (entre 100 et 55 pm), et par conséquent les grenats incorporent préférentiellement les terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères de rayon ionique plus élevé.

Plusieurs fractions minérales de grenat ont été analysées ainsi que les lessivats et résidus issus d'un lessivage en HCl 2.5 N à 120°C durant 1 heure (Figure IV-3a ; Tableau IV-1b). Lors des analyses « in situ », des grenats purs et des zones de grenats montrant des signes d'altération amphibolitique ont été analysés (Figure IV-3b ; Tableau IV-2a). Cependant il n'a pas été possible d'analyser les bordures éclogitiques des grenats (20µm au maximum) car la résolution spatiale du laser appliquée lors de nos analyses (77µm) ne le permettait pas. De plus, compte-tenu des très faibles teneurs en REE des grenats analysés (concentrations de l'ordre de 0.1 à 1 fois les chondrites) et de la sensibilité limitée de l'ICP-MS couplée au système laser utilisé, les analyses ponctuelles de ces grenats sont de qualité moyenne (spectres en « zig-zag »). Cependant, l'allure générale des spectres obtenus se superpose particulièrement bien à celle des spectres obtenus sur des fractions séparées. Ceci permet de mettre en évidence que les spectres des grenats obtenus par analyse « in situ », en fraction par voie liquide et par analyse ponctuelle des zones d'altération des grenats sont très proches et fournissent des gammes de concentration comparables. Ils montrent un fort appauvrissement en LREEs par rapport aux HREEs ((La/Lu)_n entre 0.06 et 0.09 ; Figures IV-3a et b ; Tableaux

Figure IV-3



IV-1b et IV-2a) et une anomalie positive en Eu ((Eu_n/Eu^*) entre 2.6 et 6.7 ; Figures IV-3a et b ; Tableaux IV-1b et IV-2a). Comparés à d'autres grenats analysés dans des éclogites basiques (e.g. Griffin & Brueckner, 1985 ; Messiga et al., 1995 ; Amato et al., 1999 ; Sassi et al., 2000 ; Luais et al., 2001 ; Xiao et al., 2001 ; Spandler et al., 2003), les grenats de l'échantillon NOK10a se distinguent par une légère décroissance des MREEs aux HREEs (l'augmentation au niveau du lutétium n'étant pas significative, voir annexe I, § I.3.e). Cette caractéristique est attribuée à une limitation de la quantité de HREEs disponible dans le système au moment de la cristallisation des grenats en raison de la nature relativement appauvrie en HREE du protolithe initial ($Lu_n = 0.5$ dans NOK10a, contre 5 à 50 dans les roches étudiées par les auteurs cités précédemment). Ainsi, sur la Figure IV-4 regroupant les spectres représentatifs des différentes phases minérales et de la roche totale, on constate que les spectres des grenats et des roches totales pour la portion Gd - Lu sont sub-parallèles.

La figure IV-3a regroupe les analyses en REEs des grenats non lessivés, lessivés et des lessivats. Pour les grenats, ces lessivages en acide chlorhydrique ont été effectués dans un premier temps dans le but d'éliminer d'éventuelles inclusions de phosphates riches en REEs qui pourraient altérer la signature isotopique des grenats pour les datations Sm/Nd (Chap. 1, §II.3.c ; Zhou & Hensen, 1995, DeWolf et al., 1996 ; Amato et al., 1999 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003). L'analyse optique des grenats n'a pas révélé la présence de phases en inclusion dans les grenats de l'échantillon NOK10a, seules des traînées d'inclusions fluides ont été observées en plus ou moins grande quantité suivant les grains considérés (Figure IV-5). Les résultats de ces expériences de lessivage nous montrent que le lessivage en HCl dilué n'a pas entraîné de modification significative du spectre en REE des grenats (Figure IV-3a). De plus, ces lessivages n'ont pas induit de fractionnement notable entre les REEs de ces grenats, comme cela avait été démontré lors d'études antérieures par différents auteurs (e.g. Zhou & Hensen, 1995 ; De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003). Ceci est visible notamment sur la figure IV-6 qui présente le pourcentage d'élément lessivé calculé

Figure IV-3 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de grenats non lessivés, lessivés et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. (b) spectres des concentrations en terres rares des fractions de grenats, de grenats analysés « in situ » et de zones d'altération des grenats analysées « in situ » pour l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. (c) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de grenats non lessivés, lessivés et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés au manteau primitif. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace des fractions de grenats, de grenats analysés in situ et de zones d'altération des grenats analysées in situ de l'échantillon NOK10a normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

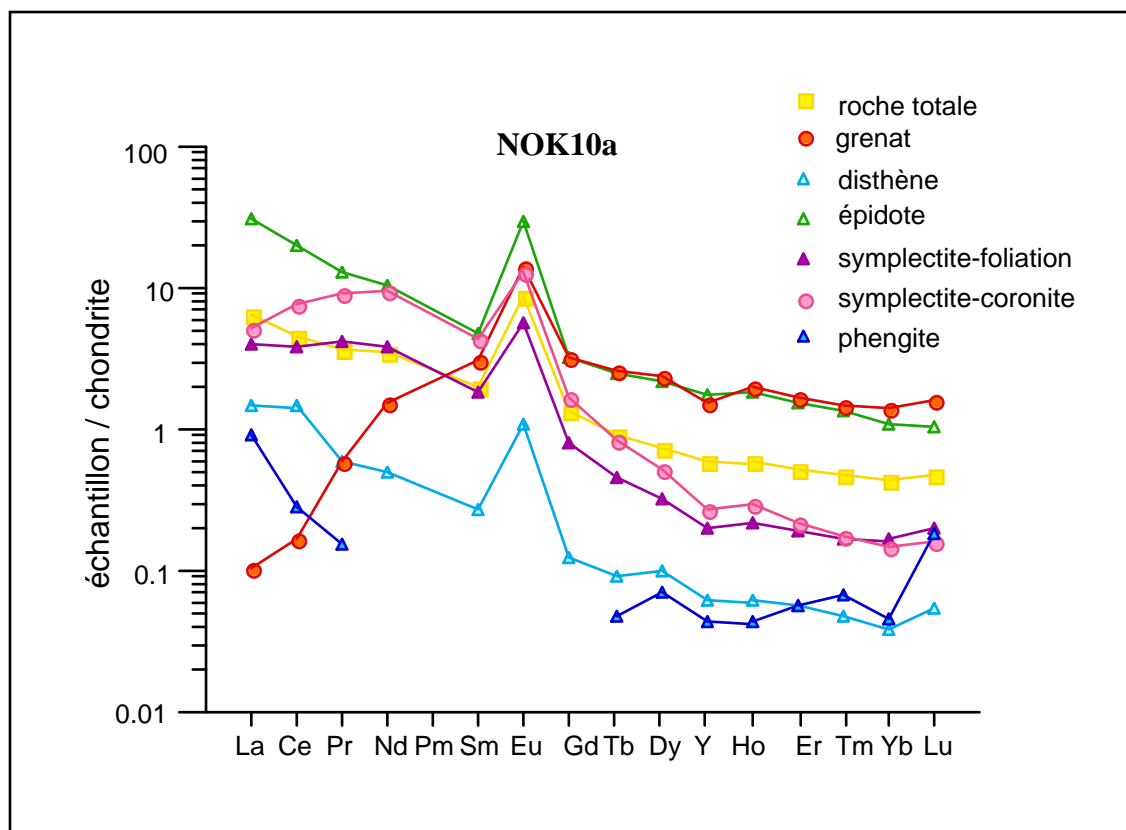


Figure IV-4 : Comparaison des spectres des concentrations en terres rares et Y normalisés aux chondrites des différents phases minérales représentatives de l'échantillon NOK10a et de la roche totale. (normalisation d'après Sun & MacDonough, 1989).

d'après les teneurs des grenats non lessivés et des grenats lessivés (Tableau IV-3a), et sur la Figure IV-7a (diagramme Sm_n vs. Nd_n). Sur la première figure, on constate que toutes les REEs ont été lessivées en égale proportion (entre 20 et 30% suivant les fractions) à l'exception du La qui est lessivé en plus grande quantité dans la fraction 10aD et en plus faible quantité dans les autres fractions. Dans le diagramme Sm_n vs. Nd_n (Figure IV-7a), les analyses des fractions non lessivées, lessivées et des lessivats s'alignent sur une même droite de corrélation ($R^2 = 0.99$). Si un fractionnement s'était produit entre ces éléments lors du lessivage, les fractions lessivées et les lessivats se seraient écartés de cette droite suivant la direction de l'élément lessivé préférentiellement. De Wolf et al. (1996) ont mis en évidence que les lessivages effectués en milieu chlorhydrique à chaud entraînaient une dissolution incongruente partielle des grenats. Par conséquent les lessivats issus de ces expériences vont contenir une composante grenat, ce qui peut expliquer la forte similitude entre les spectres des lessivats et les spectres des grenats non lessivés (Figure IV-3a). La seule différence visible pour la plupart des fractions étudiées se situe au niveau du lanthane. Les lessivats ne présentent généralement pas la légère anomalie positive en La observée dans les fractions de

grenats non lessivés (Figure IV-3a). Une hypothèse qui pourrait expliquer cette distinction est que le La analysé dans les grenats provient d'une phase en inclusion très riche en La qui n'aurait pas été lessivée en HCl. Parmi les phases envisageables, on peut citer les monazites, apatites et allanites qui sont généralement très concentrées en LREEs. Cependant ces deux premières espèces minérales sont des phosphates qui, si ils avaient été présents en inclusion, auraient dû être lessivés en HCl (De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000). Ce phénomène aurait eu de fortes répercussions sur la forme des spectres des lessivats en raison de la concentration en REE des phosphates très contrastées par rapport aux grenats (ces minéraux sont généralement enrichis en LREE par rapport aux HREEs, voir par exemple Hermann & Rubatto (2003) pour les monazites, et Hermann (2002) pour les apatites). Par contre, la présence d'allanite (qui présente également un fort enrichissement en LREE par rapport aux HREE ; Hermann, 2002 ; Gieré & Sorensen, 2004) en inclusion (silicate) pourrait potentiellement expliquer ces observations.

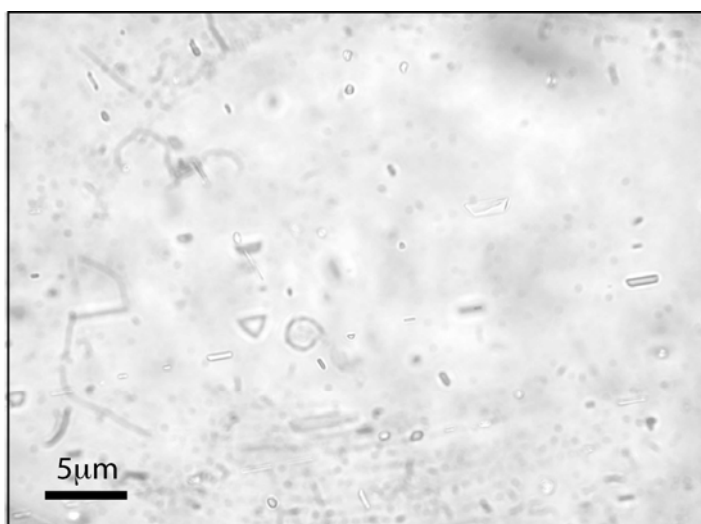


Figure IV-5 : Photographie de la matrice d'un grenat de l'échantillon NOK10a prise à fort grossissement au microscope optique en lumière naturelle. Sur cette image, des traînés d'inclusions fluides peuvent être observées.

Une autre hypothèse est que lors du lessivage, ce sont les phases d'altération des grenats (amphiboles calciques majoritairement) qui ont été lessivées préférentiellement. Ces phases n'auraient pas été éliminées entièrement lors du tri optique, et seraient présentes en quantité variable au sein des fractions de grenat pour expliquer les différences observées entre les différentes fractions. Le lessivage préférentiel de ces phases permettrait d'expliquer la similitude entre les spectres des lessivats et les spectres des fractions de grenat non lessivés. En effet, il a été observé que les spectres des zones d'altération dans les grenats et les spectres

des grenats dit "purs" étaient d'allure générale proche à similaire selon l'élément considéré (Figure IV-3b). Cependant il n'est pas possible de vérifier directement que les phases d'altération sont à l'origine de la différence observée sur le La. En effet, cet élément n'a pu être analysé par voie ponctuelle dans les grenats et dans les zones d'altération des grenats (teneur sous la limite de détection).

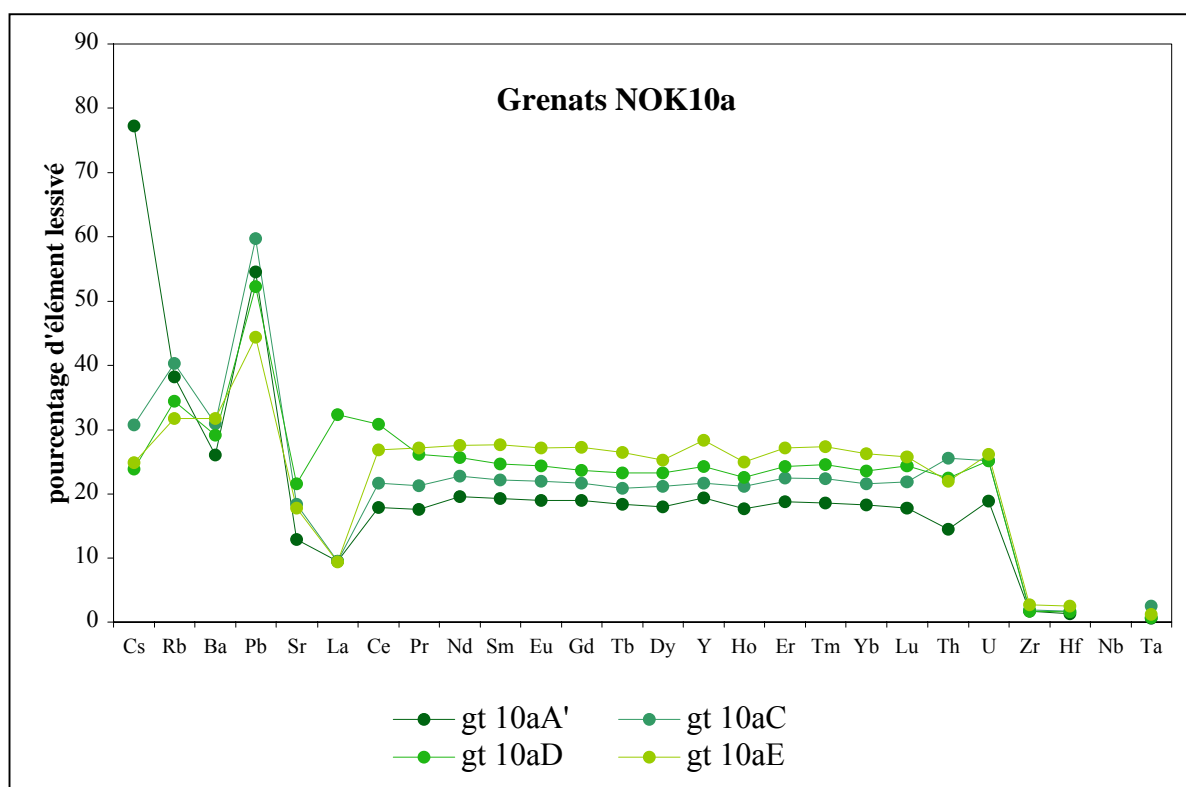


Figure IV-6 : Graphique présentant les pourcentages d'éléments en trace lessivés après un lessivage de 30 min à chaud en HCl 2.5N de quatre fractions de grenat de l'échantillon NOK10a.

III.1.b Les LILEs

Les données obtenues pour les LILEs semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle les phases d'altération des grenats auraient été lessivées préférentiellement lors des lessivages en HCl. En effet, les résultats montrent des différences importantes dans les concentrations en LILEs entre les grenats analysés in situ, les résidus des grenats lessivés et les grenats non lessivés (Figures IV-3c, d ; Tableaux IV-1b et IV-2a). En strontium par exemple, la concentration obtenue in situ est aux alentours de 0.3 ppm, entre 2 et 4 ppm pour les fractions

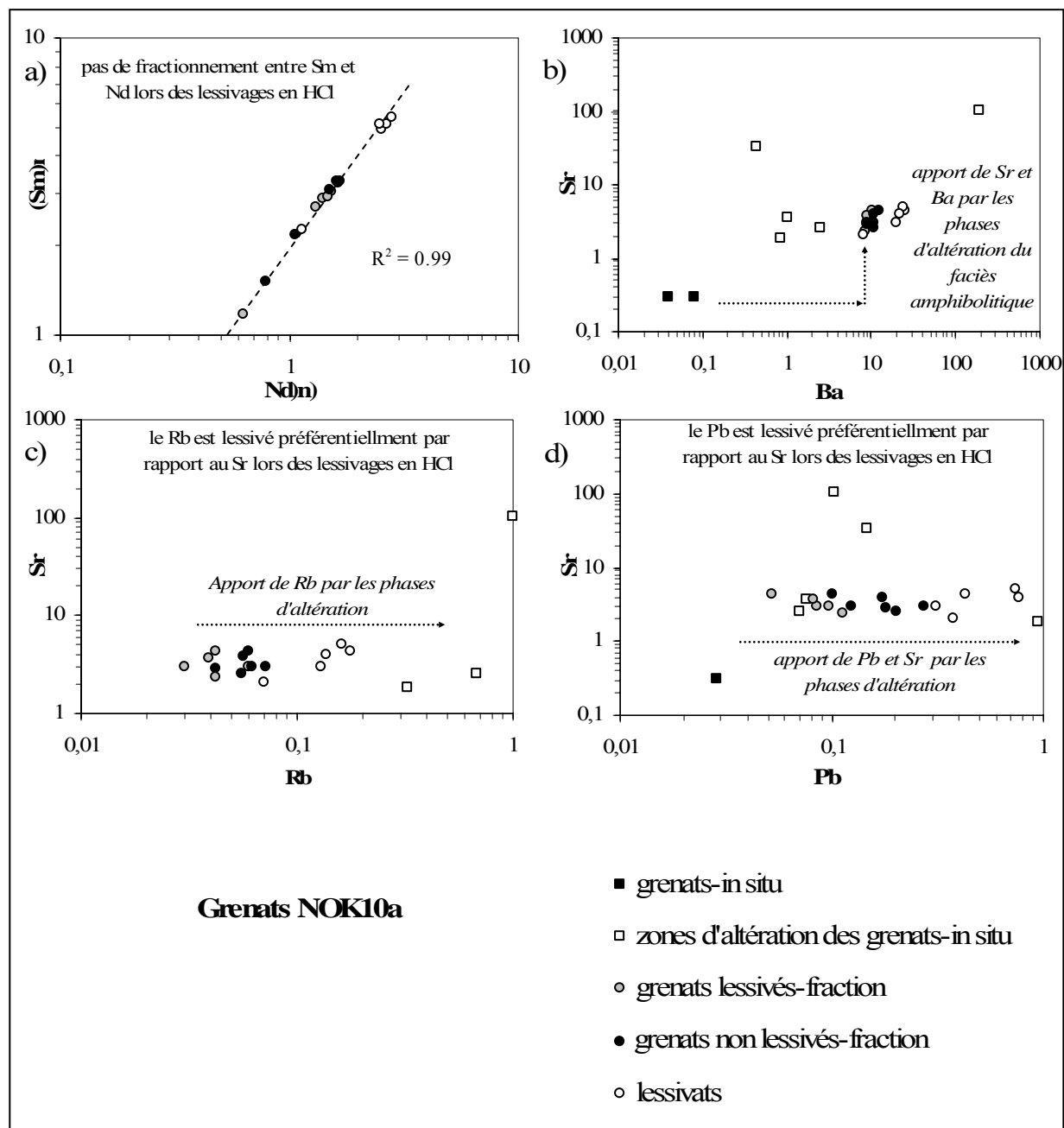


Figure IV-7 : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace de fractions de grenats non lessivés, lessivés, des lessivats, de grenats analysés « in situ » et des zones d'altération des grenats analysées « in situ » de l'échantillon NOK10a, et fournissant des indications sur le comportement des éléments lors du métamorphisme ou d'expériences de lessivage en HCl 2.5N. (a) Sm/Nd vs. Nd/Nd, (b) Sr/Ba vs. Ba/Ba, (c) Sr/Rb vs. Rb/Rb et (d) Sr/Pb vs. Pb/Pb. (concentrations en ppm et normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

de grenats non lessivés et entre 2 et 102 ppm pour les zones d'altération dans les grenats (Tableaux IV-1b et IV-2a). La même constatation peut être faite pour le plomb, le baryum, le rubidium et le césium. L'implication des phases d'altération dans le bilan en LILE des fractions de grenats est mise en évidence dans les diagrammes Sr vs. Ba, Pb et Rb (Figures IV-7b à d). Dans ces diagrammes, il est particulièrement clair que la majorité du rubidium ainsi que le baryum contenus dans les fractions de grenats proviennent des phases d'altération. Ces diagrammes nous montrent également que les lessivages ont pour effet de fractionner certains éléments les uns par rapport aux autres et notamment le rubidium par rapport au strontium, le Rb étant lessivé préférentiellement par rapport au Sr (Figure IV-7c). Cette observation a des conséquences pour la géochronologie Rb/Sr ; elle montre que les lessivages en HCl faussent le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ mesuré par fractionnement du Rb par rapport au Sr, et par conséquent compromettent l'obtention de données géochronologiques significatives. On note, de plus, que le lessivage est insuffisant pour remanier entièrement les phases d'altération, car même après lessivage, les fractions de grenats ont généralement des concentrations en LILEs supérieures à celles des grenats analysés in situ.

Les phases d'altération des grenats sont principalement des amphiboles calciques comme l'a révélé l'étude pétrologique. Ces résultats soulignent le fait que ces phases d'altération héritent de la signature en REE des grenats, mais sont beaucoup plus enrichies en LILEs que ces derniers. Or les amphiboles sont des minéraux hydroxylés qui vont donc cristalliser à partir de la déstabilisation des grenats en présence d'un fluide aqueux. Il semble donc que lors de l'altération amphibolitique, les fluides aient remanié, au moins à l'échelle de l'échantillon, des LILEs et en particulier du Pb, Rb, Sr et Ba issus de la déstabilisation de certaines phases éclogitiques comme les épidotes par exemple (§ III.2).

III.2 Les épidotes

La structure cristalline des épidotes est formée d'une chaîne infinie d'octaèdres parallèles à l'axe b qui sont reliés entre eux par des tétraèdres de silice ou des groupes Si_2O_7 . Les épidotes monocliniques ont deux types de chaînes octaédriques avec trois octaèdres différents : M1, M2 et M3 occupé par Al^{3+} et Fe^{3+} . Les larges cavités entre les chaînes d'octaèdre forment les sites polyédriques A1 et A2 occupés par Ca^{2+} . Etant donné le caractère fortement irrégulier de ces polyèdres, le nombre de coordination peut varier entre 7 et 11 selon les espèces. Cependant pour les épidotes monocliniques pauvres en Fer (Clinozoisites), la coordination dans le site A1 est de 7 et 8 dans le site A2 (Dollase, 1968 ; Frei et al., 2004). Ce sont ces

larges polyèdres qui vont accueillir la majeure partie des éléments en trace dans les épidotes (alcalins, alcalino-terreux, lanthanides et actinides), les HFSE sont incorporés principalement dans le site octaédrique (Frei et al., 2004).

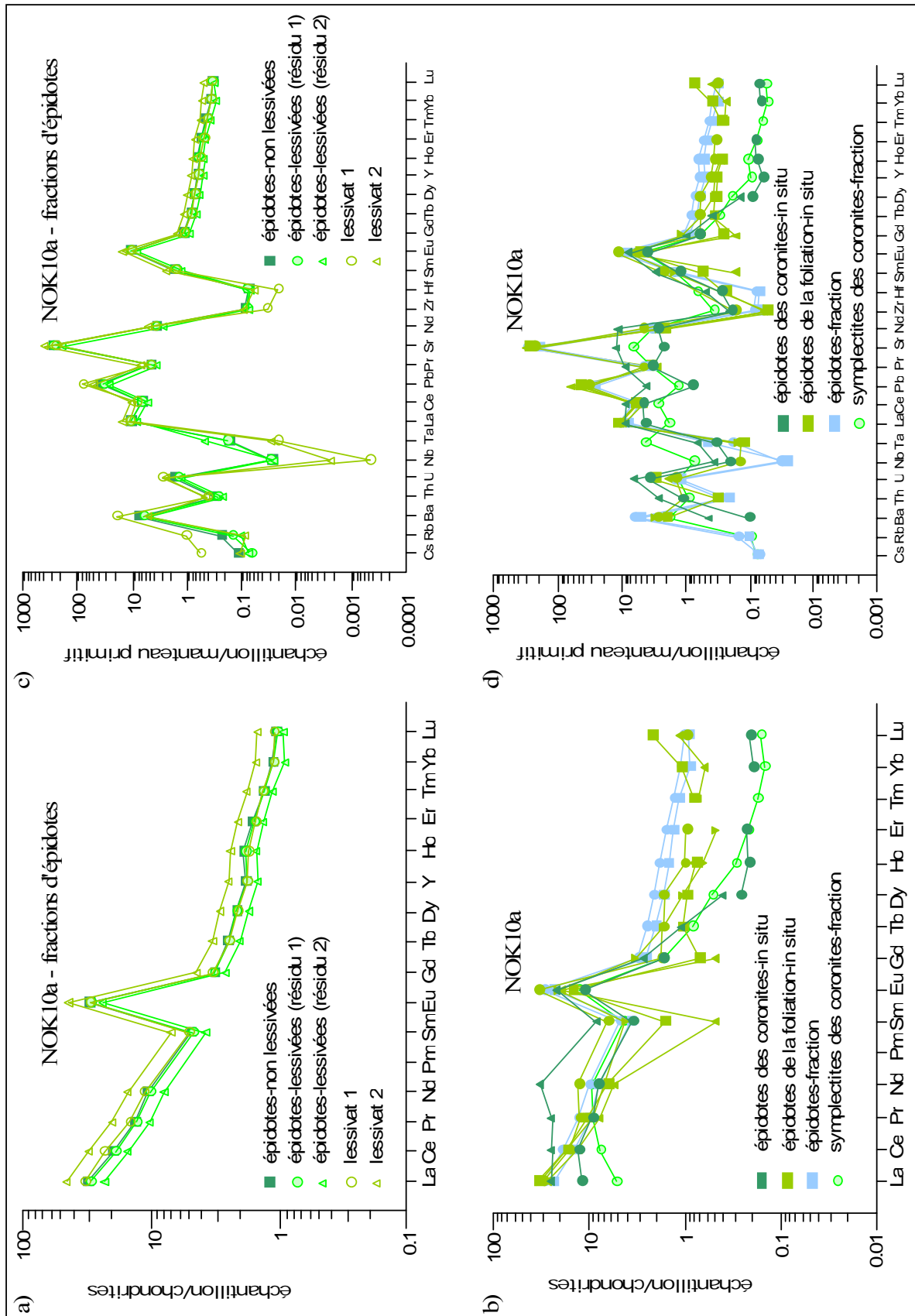
Les épidotes qui sont présentes dans l'échantillon NOK10a appartiennent à la série des épidotes monocliniques. Cette série décrit des épidotes de composition intermédiaire entre les pôles purs clinozoisite (Al dans le site M3) et épidote s.s. (Fe^{3+} dans le site M3).

Une fraction d'épidotes a été séparée, pour laquelle des expériences de lessivages ont été effectuées. Cette fraction a subi deux lessivages successifs, un premier en HCl 2.5N 1h à chaud et un second en HCl 6N 3h à chaud. Une fraction d'épidotes non lessivées ainsi que les deux résidus (le résidu 1 est issu du lessivage en HCl 2.5N, et le résidu 2 est issu des lessivages successifs en HCl 2.5N et 6N) et les deux lessivats (le lessivat 1 correspond au premier lessivage en HCl 2.5N, et le lessivat 2 correspond au lessivage en HCl 6N du résidu 1) ont été analysés à L'ICP-MS. En mode ponctuel, des épidotes de la foliation ainsi que des aiguilles d'épidote présentes dans les coronites ont été analysées (taille de spot de 77 μm). Les épidotes des coronites étant de très petite taille (aux alentours de 10 microns de large), les analyses obtenues représentent un mélange entre ces épidotes et les diopsides hôte.

III.2.a Les terres rares (REE)

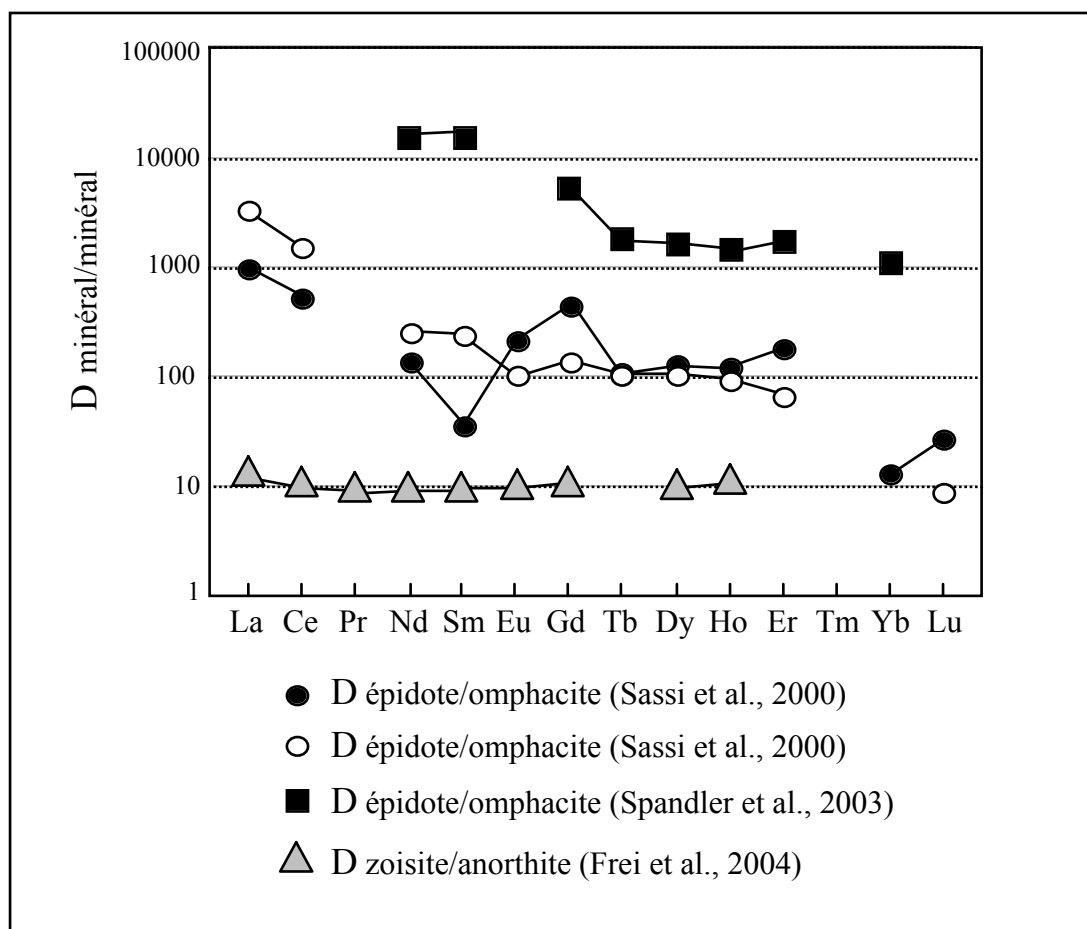
Les analyses in situ en REE des épidotes sont de meilleure qualité que celles des grenats car ces minéraux sont relativement riches en REE (entre 3 et 12 ppm pour le La par exemple; Tableaux IV-1c et IV-2b). Cependant les concentrations en HREE sont de moins bonne qualité que celles en LREE. Les analyses in situ obtenues pour les épidotes de la foliation montrent une très bonne corrélation avec les analyses effectuées sur fraction séparée d'épidote (Figures IV-8a, b ; Tableaux IV-1c et IV-2b), ce qui laisse supposer que les fractions d'épidotes analysées en solution étaient très pures. Les spectres des REEs normalisées aux chondrites obtenus pour les épidotes de l'échantillon NOK10a présentent des caractéristiques similaires à ceux publiés pour des épidotes analysées dans des éclogites (Sassi et al., 2000 ; Spandler et al., 2003 ; Frei et al., 2004). Les épidotes de la foliation présentent un spectre caractérisé par une décroissance progressive des LREEs aux HREEs ($(\text{La/Lu})_n$ autour de 30) et une anomalie positive importante en Eu ($(\text{Eu}_n/\text{Eu}^*) = 7.5$ pour la fraction analysée et entre 8 et 41 pour les analyses in situ ; Figures IV-8a, b ; Tableaux IV-1c et IV-2b). Les épidotes

Figure IV-8



des coronites présentent des spectres un peu différents (Figure IV-8b ; Tableau IV-2b). Ils sont toujours caractérisés par un enrichissement important en LREE par rapport aux HREEs, mais l'appauvrissement en HREE est plus prononcé ($(\text{La/Lu})_n$ autour de 60 ; Figure IV-8b ; Tableau IV-2b). De plus, la portion La-Nd du spectre est pratiquement horizontale pour ces épidotes et l'anomalie en Eu est également moins prononcée ($(\text{Eu}_n/\text{Eu}^*) \approx 4$; Figure IV-8b ; Table IV-2b). Ces différences sont attribuées à la nature des phases minérales à partir desquelles les épidotes de la foliation d'une part et les épidotes des coronites d'autre part ont cristallisé (Sassi et al., 2000). Les épidotes de la foliation cristallisent à partir des plagioclases (Chap. 3, §II.3.a) qui, associés aux grenats et aux diopsides, forment l'assemblage granulitique originel, et les épidotes des coronites cristallisent à partir des diopsides (Chap. 3, §II.3.a). Les épidotes de la foliation présentent des spectres similaires à ceux de plagioclases analysés dans des granulites (i.e. Pride & Muecke, 1981). Cette observation est en accord avec le fait que les coefficients de partage épidote/plagioclase sont équivalents pour toutes les terres rares (Figure IV-9 ; Frei et al., 2004). Par conséquent, des épidotes qui cristallisent au dépend de plagioclase posséderont un spectre de forme similaire à celui des plagioclases initiaux, pour des concentrations en REE toutefois plus élevées (Frei et al., 2004). Les coefficients de partage épidote/clinopyroxène pour les REEs prévoient que les épidotes fractionnent beaucoup les LREEs par rapport aux clinopyroxènes (Figure IV-9 ; Sassi et al., 2000 ; Spandler et al., 2003 ; Frei et al., 2004). Par contre les coefficients de partage entre ces deux minéraux sont équivalents pour les terres rares lourdes étudiées (Figure IV-9 ; Sassi et al., 2000 ; Spandler et al., 2003 ; Frei et al., 2004). Par conséquent, l'épidote qui cristallise avec de l'omphacite au dépend du diopside va posséder un spectre semblable à celui des diopsides sur la partie HREE, mais présentera un enrichissement en LREE par rapport aux HREEs nettement supérieur à ceux-ci. Ces observations sont vérifiées pour ces épidotes

Figure IV-8 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions d'épidotes non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. Le lessivage 1 correspond à un lessivage de 1h en HCl 2.5N, et le lessivage 2 à un lessivage de 3h en HCl 6N qui succède au lessivage 1 (b) spectres des concentrations en terres rares d'une fraction d'épidote, d'épidotes de la foliation et des coronites analysées in situ, et d'une fraction de symplectites de la foliation de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. (c) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions d'épidotes non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés au manteau primitif. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace d'une fraction d'épidote, d'épidotes de la foliation et des coronites analysées in situ, et d'une fraction de symplectites de la foliation de l'échantillon NOK10a normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).



Figures IV-9 : Coefficients de partages (D) épidote/omphacite et zoisite/anorthite mesurés pour les terres rares. Les coefficients de partage épidote/omphacite ont été mesurés dans des éclogites (Sassi et al., 2000 ; Spandler et al., 2003), et les coefficients de partage zoisite/anorthite dans une amphibolite (Frei et al., 2004).

comme nous le montrerons dans le paragraphe §III.4.a qui discute de la composition en éléments en trace dans les pyroxènes de l'échantillon NOK10a. Ainsi, la différence de composition entre les plagioclases et les diopsides aura une incidence sur la composition des épidotes qui se forment à leur dépend. La figure IV-8a regroupe les spectres des épidotes lessivées, non lessivées et des lessivats. Sur cette figure, on voit que chacune des aliquotes présente des spectres superposables. Par conséquent, les lessivages n'ont pas lessivé préférentiellement de phases en inclusions ou de phases d'altération riches en REE qui auraient pu être présentes après le tri optique. Cette conclusion avait déjà été déduite de la cohérence entre les analyses in situ et les analyses sur fractions. Cependant, le fait que les spectres des lessivats reproduisent ceux des épidotes montre que les lessivages ont conduit à une dissolution partielle des épidotes, comme cela a été démontré pour les grenats (e.g. De Wolf et al., 1996). Toutefois, les lessivages n'ont pas induit de fractionnement particulier

entre les REEs comme on peut l'observer sur la figure IV-10 (Tableau IV-3a) où sont reportés les pourcentages d'éléments lessivés. Ceci nous montre que les liaisons Ln-O (Ln pour lanthanides) dans le site A des épidotes sont équivalentes pour toutes les REEs.

III.2.b Les LILEs

Comme pour les REEs, il existe des différences de concentration significatives entre les épidotes des coronites et les épidotes de la foliation en LILEs (Figures IV-8c, d ; Tableaux IV-1c et IV-2b). En strontium, les concentrations s'échelonnent de 4500 à 6300 ppm pour les épidotes de la foliation (épidotes en fraction comprises) et entre 45 et 205 pour les épidotes des coronites. La même tendance existe pour le baryum et le plomb (Figures IV-8c, d et IV-11a et b ; Tableaux IV-1c et IV-2b), le rubidium et le césium n'ont pu être analysés in situ car ils étaient sous la limite de détection de l'appareil. Cependant, il faut rappeler que les épidotes des coronites analysées sont en fait un mélange entre ces épidotes et les diopsides hôtes ce qui peut expliquer qu'elles soient apparemment moins concentrées en LILEs.

La figure IV-10 (Tableau IV-3a) montre qu'un fractionnement important est survenu au

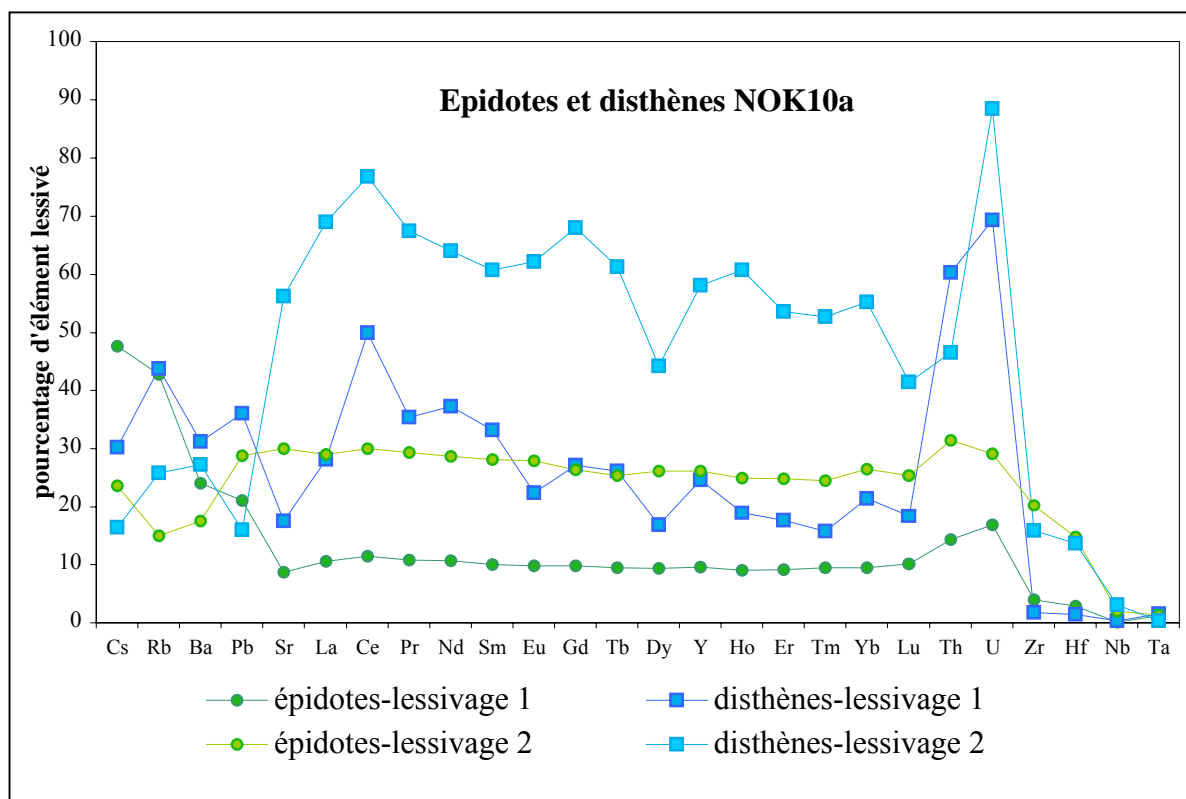
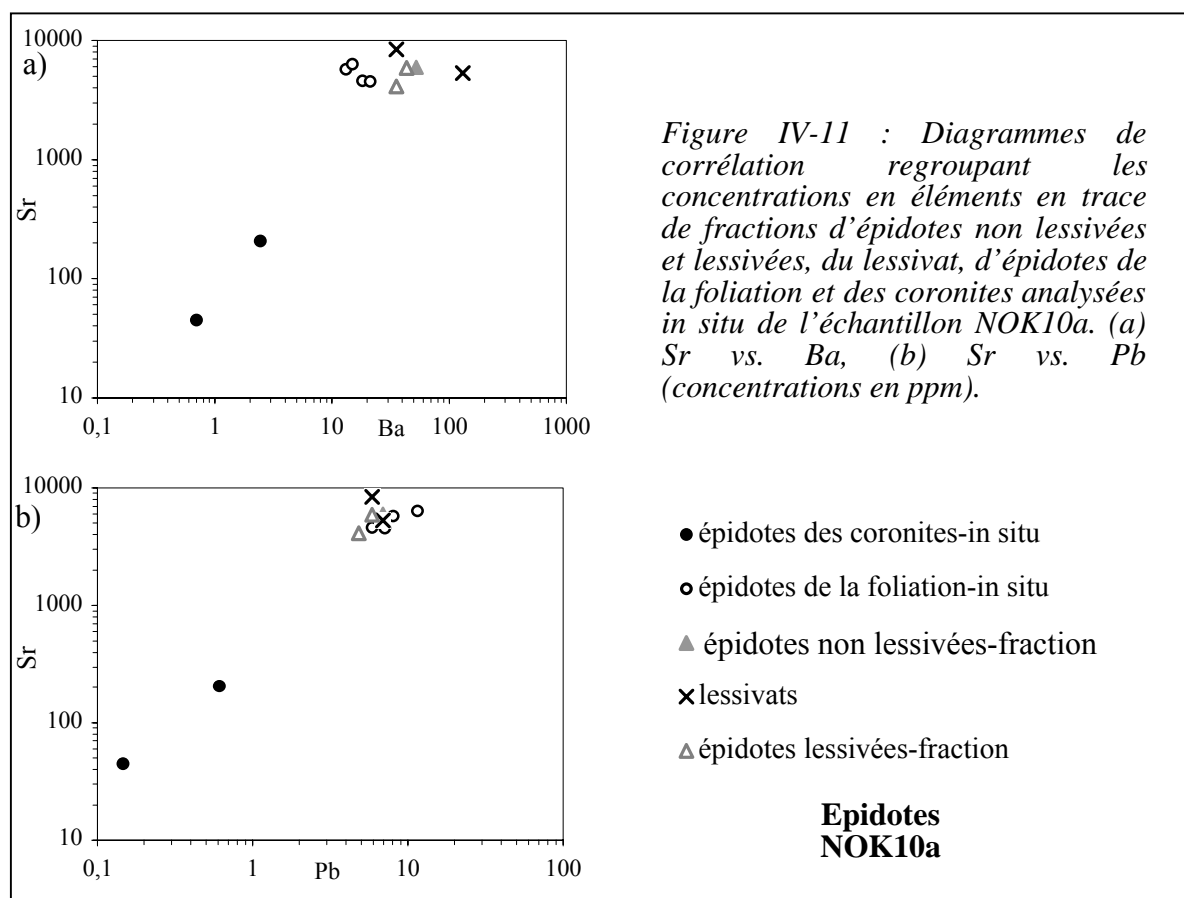


Figure IV-10 : Graphique présentant les pourcentages d'éléments en trace lessivés après un lessivage de 1h à chaud en HCl 2.5N (lessivage 1) et un lessivage de 3h à chaud en HCl 6N (lessivage 2 qui succède le lessivage 1) d'une fraction d'épidote et d'une fraction de disthène de l'échantillon NOK10a.

niveau des LILEs lors des lessivages. En HCl 2.5N, on observe un lessivage préférentiel du Cs puis Rb, Ba, Pb et enfin Sr. Le Sr est lessivé à peu près dans les mêmes proportions que les REEs. La similitude entre les concentrations en LILEs des épidotes analysées in situ (l'analyse éventuelle d'inclusions a été contrôlée au cours de l'ablation laser (cf. annexe 1, § II.1.d), et les analyses reportées ici correspondent aux concentrations mesurées dans les épidotes pures) et des épidotes analysées sur fraction (Figure IV-8d) nous montre que ces éléments font bien parti du budget en éléments traces des épidotes, et ne sont pas apportés par des phases en inclusion ou des phases d'altération. Par conséquent, le fractionnement observé entre ces éléments lors du lessivage en HCl 2.5N est le reflet de la plus ou moins grande stabilité des liaisons ioniques formées par ces éléments dans le site A des épidotes. Cs et Rb sont lessivés à plus de 40%, Ba et Pb aux alentours de 20% et Sr à 10%. Cette répartition suit la compatibilité de ces éléments dans le réseau des épidotes. Ils se substituent au Ca de charge 2+ et de 1.20Å dans un site de coordination de 8. Le Sr est l'élément le plus proche du Ca avec un rayon ionique de 1.33Å pour une même coordination et une charge équivalente ; ensuite viennent le Pb et le Ba de même charge mais de rayon ionique de plus en plus éloigné, puis le Rb et Cs de charge différente (1+) et de rayon de plus en plus grand.



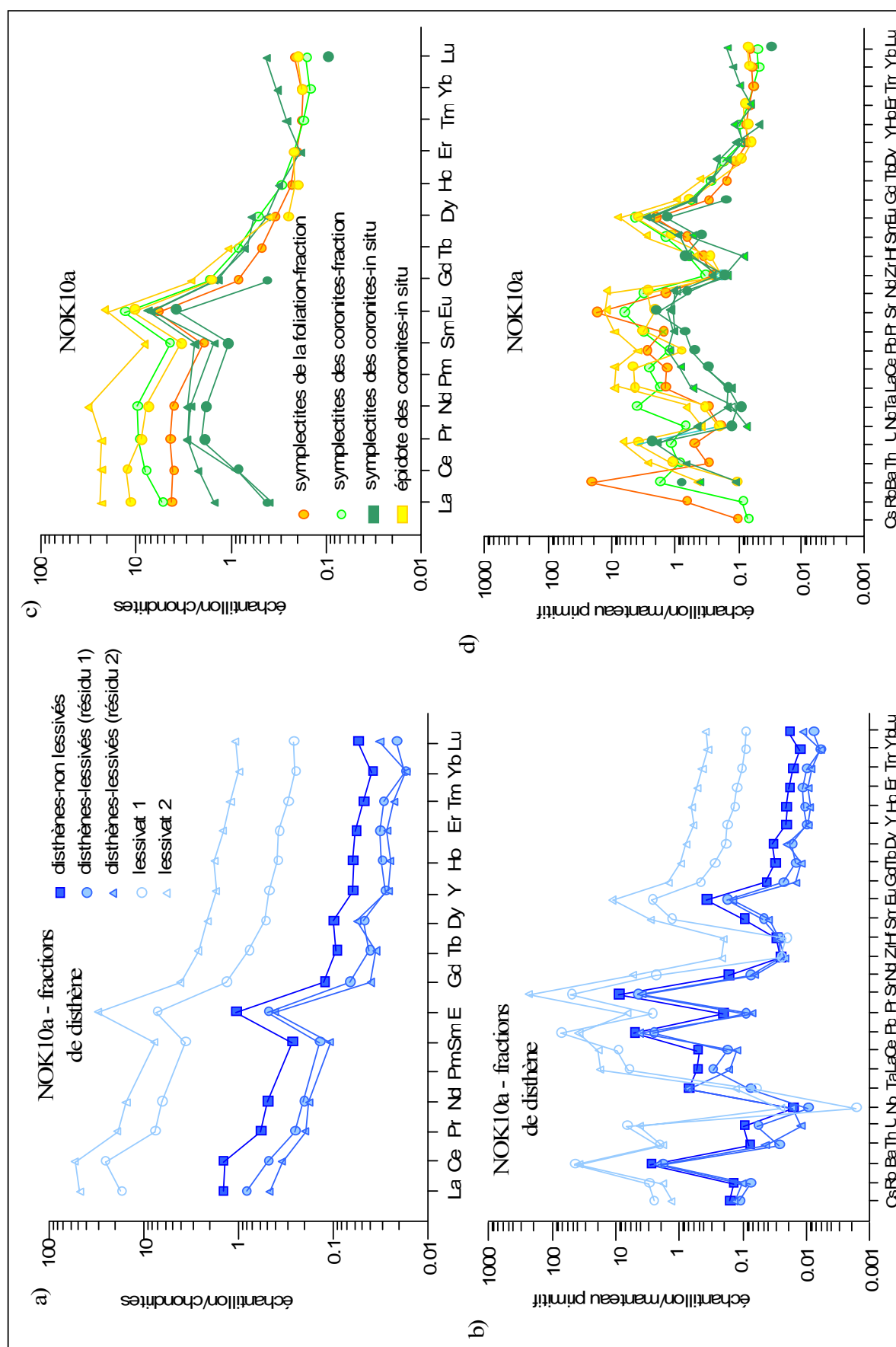
En HCl 6N, le fractionnement est inverse entre Cs, Rb et Ba et Pb, Sr et les REEs (ce lessivage a été effectué après avoir déjà lessivé les épidotes une première fois en HCl 2.5N, et les pourcentages d'élément lessivé correspondent aux pourcentages d'élément lessivé entre le résidu 1 et le résidu 2). Les trois premiers éléments sont lessivés entre 15 et 20%, et les autres sont lessivés en proportion égale à pratiquement 30%. Cette répartition s'explique par le fait que les éléments les plus mobiles (Cs et Rb) ont déjà été lessivés en grande quantité lors du premier lessivage en HCl 2.5N.

III.3 Les disthènes

Les disthènes n'ont pu être analysés in situ car ils sont très pauvres en éléments en trace et soumis à des effets de matrice importants en raison de leur nature très transparente lors de l'ablation laser. Seule une fraction de disthène séparée a abouti à des résultats exploitables. Les mêmes expériences de lessivage que celles effectuées sur les épidotes ont été appliquées sur cette fraction. Nous avons ensuite analysé une fraction non lessivée, une fraction lessivée une fois en HCl 2.5N (résidu 1), une fraction lessivée deux fois en HCl 2.5N puis 6N (résidu 2), le lessivat issu du lessivage en HCl 2.5N (lessivat 1) et enfin le lessivat issu du lessivage en HCl 6N effectué sur le résidu 1 (lessivat 2). Le disthène est un des polymorphes des silicates d'alumine de formule structurale Al_2SiO_5 . Les substitutions ioniques vont avoir lieu principalement dans le site octaédrique par substitution de Al^{3+} de rayon ionique 0.47Å pour une coordination de 6.

III.3.a Les terres rares

A notre connaissance, il n'existe pas de données dans la littérature concernant la composition en REE des disthènes. Par conséquent les données obtenues ici ne peuvent être comparées à des données existant dans la littérature pour des disthènes provenant de roches de même type. Les concentrations en REE des disthènes normalisées aux chondrites présentent des spectres similaires à ceux des épidotes de la foliation (comparaison entre les figures IV-8a et IV-12a ; Tableau IV-1c). Les disthènes sont enrichis en LREEs par rapport aux HREEs ($(\text{La}/\text{Lu})_n = 27.8$; Figure IV-12a ; Tableau IV-1c) et ont une forte anomalie positive en Eu ($(\text{Eu}_n/\text{Eu}^*) = 5.4$; Figure IV-12a ; Tableau IV-1c), mais ils sont globalement relativement pauvres en REEs (concentrations en REE normalisées aux chondrites inférieure à 1 ; Figure IV-12a ; Tableau I



V-1c). Cependant, le spectre obtenu n'est pas très régulier en raison d'artefacts analytiques qui deviennent plus prononcés pour les faibles concentrations (cf. annexe 1, § I.3.e).

La figure IV-12a (Tableau IV-1c) regroupe les concentrations en REE normalisées aux chondrites des fractions issues des expériences de lessivage. Les lessivats et résidus présentent globalement des spectres similaires à celui des disthènes non lessivés, mais les lessivages ont éliminé l'anomalie en Ce qui disparaît dans le spectre du disthène lessivé. L'anomalie positive en Ce laisse supposer que du Ce est présent sous forme de Ce^{4+} dans le réseau des disthènes, le Ce^{4+} ayant un rayon ionique plus petit (0.88 Å pour une coordination de 6) il a été incorporé en plus grande quantité que les autres REEs, mais est lessivé plus facilement que les autres REE en raison de son fort degré d'oxydation. La présence de Ce^{4+} montre que le milieu était très oxydant au moment de la cristallisation des disthènes. La figure IV-10 (Table IV-3a) présentant les pourcentages d'éléments lessivés pour les deux lessivages appliqués aux disthènes, montre un spectre très chaotique qui reflète l'incertitude sur les très faibles concentrations en REE mesurées pour les disthènes. Cependant l'allure générale montre un lessivage préférentiel des LREEs par rapport aux HREEs (40 contre 20% au cours du premier lessivage (lessivage 1) et 70 contre 45% au cours du deuxième lessivage (lessivage 2); Figure IV-10 ; Tableau IV-3a). Les LREEs sont considérées comme plus mobiles en raison de leur rayon ionique plus grand que les HREEs, la tendance observée pour les lessivages reflète donc cet effet.

III.3.b Les LILEs

Les disthènes sont très pauvres en Rb et Cs (0.1 et 0.005 ppm respectivement ; Figure IV-12b ; Tableau IV-1c), plus riches en Ba (20 ppm), Pb (1 ppm) et Sr (190 ppm). Lors du

Figure IV-12 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de disthènes non lessivés, lessivés et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. Le lessivage 1 correspond à un lessivage de 1h en HCl 2.5N, et le lessivage 2 à un lessivage de 3h en HCl 6N et succède le lessivage 1 (b) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de disthènes non lessivés, lessivés et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés au manteau primitif. (c) spectres des concentrations en terres rares de fractions de symplectites des coronites et de la foliation, de symplectites des coronites analysées « in situ », et d'épidotes des coronites analysées « in situ » de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de symplectites des coronites et de la foliation, de symplectites des coronites analysées « in situ », et d'épidotes des coronites analysées « in situ » de l'échantillon NOK10a normalisées au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

premier lessivage en HCl 2.5N, le Rb, Cs, Ba et Pb ont été lessivés préférentiellement par rapport au Sr (entre 30 et 45% contre moins de 20% (Figures IV-12b et IV-10 ; Tableaux IV-1c et IV-3a). Le Sr est lessivé préférentiellement en HCl 6N (presque 60%). Par conséquent le Sr est le LILE le plus stable dans le réseau cristallin du disthène.

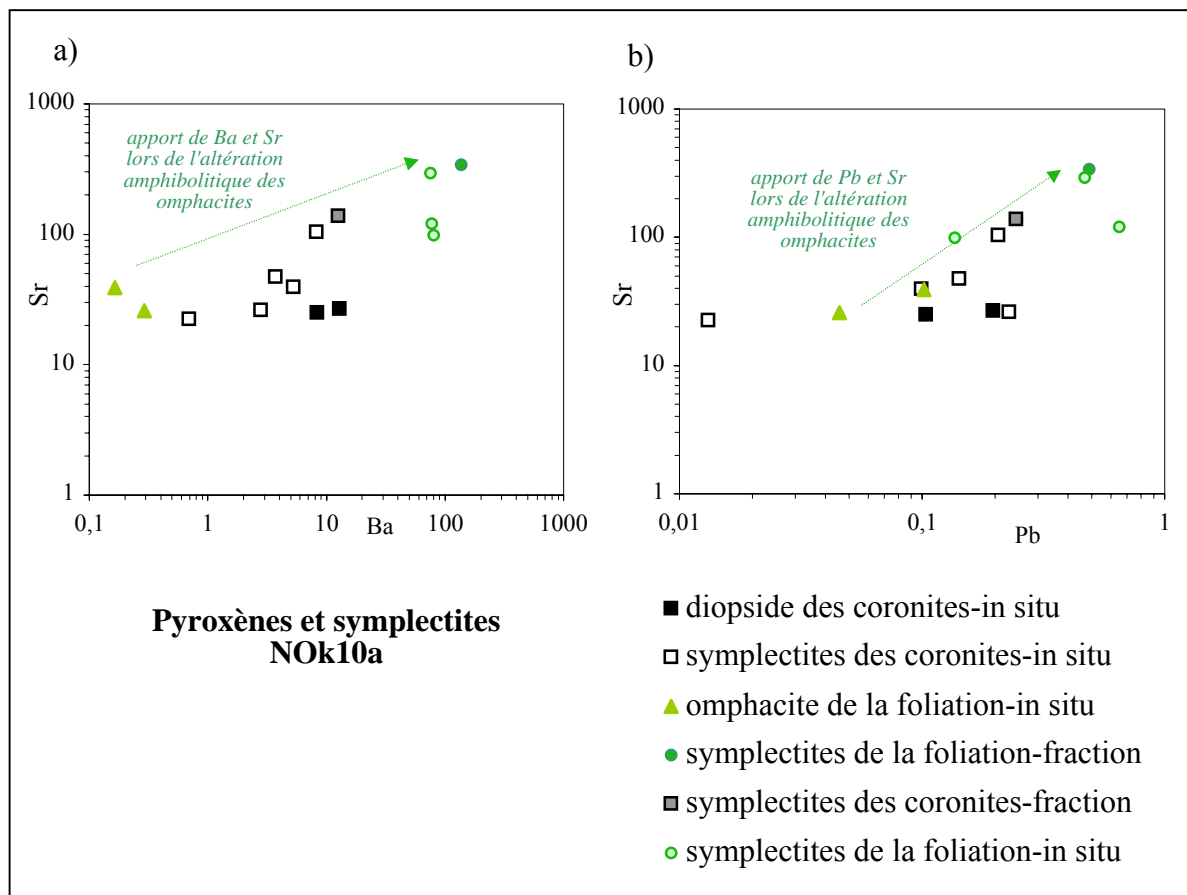


Figure IV-13 : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace de fractions de symplectites des coronites et de la foliation, de symplectites de la foliation et des coronites analysées « in situ », de diopsides des coronites analysés « in situ » et d'omphacites analysées « in situ » de l'échantillon NOK10a. Des indications sur le comportement des éléments lors du métamorphisme sont également reportées sur les figures. (a) Sr vs. Ba, (b) Sr vs. Pb (concentrations en ppm).

III.4 Les pyroxènes

Des omphacites présentes dans la foliation éclogitique et des diopsides granulitiques présents dans les coronites ont été analysés in situ (spot de 77 μ m). De plus des analyses ponctuelles (spot de 77 μ m) ont été effectuées dans les zones de déstabilisation des omphacites dans le faciès amphibolitique (symplectites composées de plagioclase et amphiboles sodi-calciques, nommées symplectites de la foliation), ainsi que dans des zones de déstabilisation des diopsides en omphacite du faciès éclogitique dans les coronites (nommées symplectites des

coronites). Deux fractions de pyroxène ont été séparées, mais ne constituent pas des fractions pures car il était très difficile d'extraire suffisamment de grains purs de diopside et d'omphacite pour les analyses. Les fractions sont donc nommées symplectites de la foliation et symplectites des coronites pour plus de rigueur dans leur dénomination. Ces fractions n'ont pas fait l'objet d'expériences de lessivage.

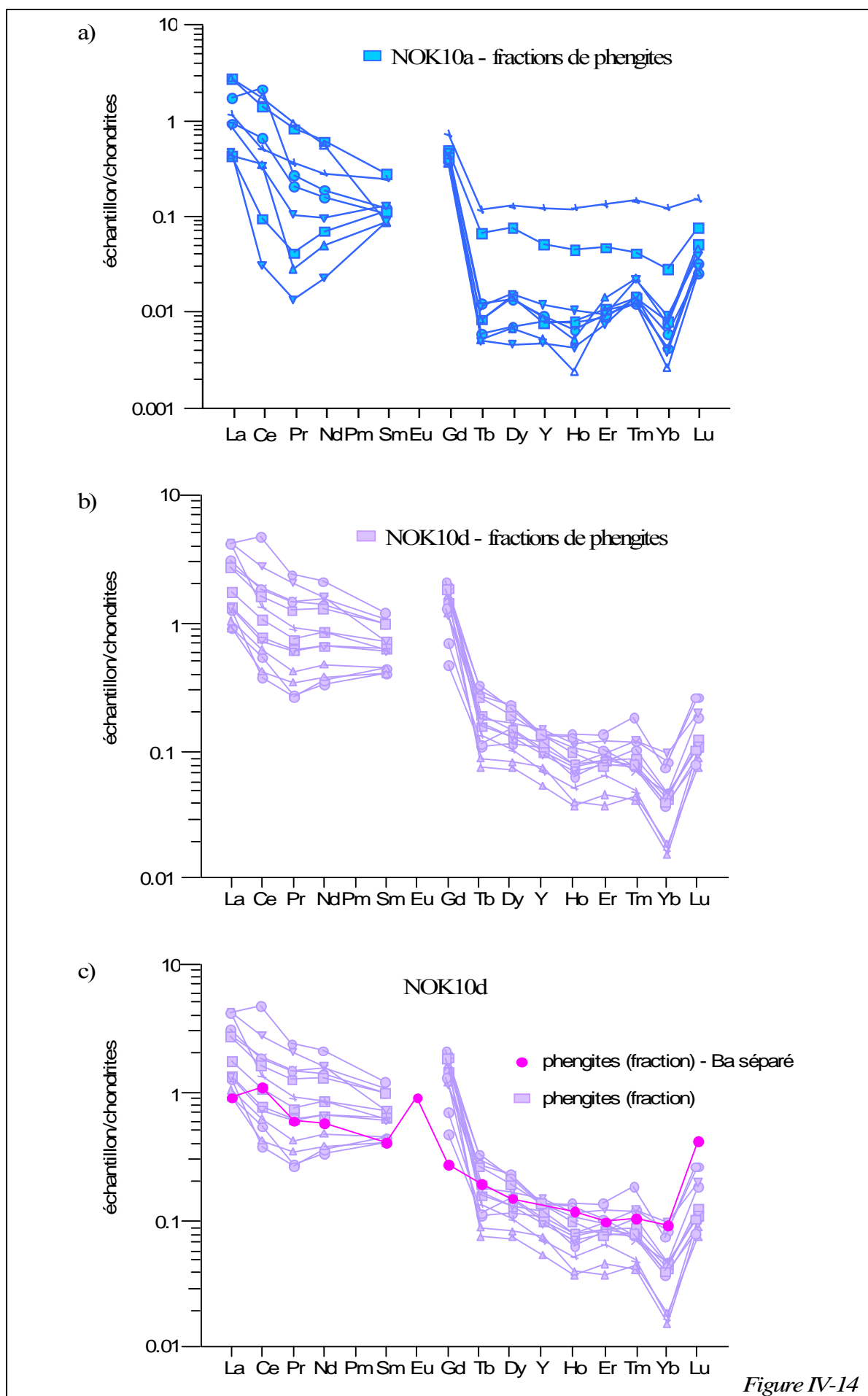
III.4.a Les terres rares

Aucun spectre de pyroxènes pur n'a pu être obtenu in situ car ils sont très pauvres en REEs. La figure IV-12c (Tableaux IV-1c, IV-2a et IV-2b) compare des spectres obtenus pour des symplectites des coronites analysées in situ et sur fraction, les spectres des épidotes des coronites analysées in situ, et les spectres des symplectites de la foliation analysées sur fraction séparée. Tous ces spectres sont pratiquement confondus sur la portion des HREEs, mais sont dissociés au niveau des LREEs.

Les symplectites des coronites analysées in situ sont très appauvries en La par rapport au Pr et Nd. La fraction analysée a une forme de spectre similaire en LREE, mais est légèrement plus riche (Nd_n environ de 10 contre environ de 2 en in situ). De plus sur cette figure, on constate que les épidotes des coronites sont effectivement plus enrichies en LREEs par rapport aux symplectites qui peuvent approximer les diopsides, comme cela avait été prédit par l'observation des coefficients de partage épidote/clinopyroxène (§III.2.a). Le fait que la position du spectre de la fraction de symplectites des coronites soit intermédiaire entre les symplectites des coronites analysées in situ et les épidotes des coronites analysées in situ, laisse supposer que des épidotes sont présentes dans cette fraction. Cette possibilité est très probable car les épidotes forment des aiguilles dans les diopsides qui sont, à priori, impossibles à éliminer lors du tri optique.

III.4.b Les LILEs

Seules les symplectites de la foliation ont pu être analysées en Cs et Rb par voie ponctuelle, pour les autres phases les concentrations étaient sous la limite de détection (Figure IV-12d ; Tableaux IV-1c, IV-2a et IV-2b). En fraction les symplectites de la foliation ont 0.4 ppm de Rb et 0.003 ppm de Cs et celles des coronites possèdent 0.06 ppm de Rb et 0.002 ppm de Cs. Les diagrammes Sr vs. Ba et Pb (Figures IV-13a et b) montrent l'évolution des concentrations



en ces éléments au cours de l'altération amphibolitique des omphacites. Les symplectites sont systématiquement plus riches en Sr, Ba et Pb que les omphacites pures analysées in situ (noter la bonne concordance entre les concentrations dans les symplectites obtenues par voie liquide et ponctuelle pour ces éléments). Par conséquent, lors de l'altération des pyroxènes en symplectites (composées de plagioclases et amphibole), des éléments ont dû être apportés pour expliquer cet enrichissement. Ce sont les fluides qui permettent la cristallisation des symplectites, et ce sont eux qui ont lessivé ces éléments lors de la déstabilisation de certaines phases, et les ont transportés jusqu'à de nouveaux sites de cristallisation. Cette constatation rejoint celle faite lors de l'étude des phases d'altération des grenats.

Dans les coronites, les symplectites sont surtout plus riches en Sr ce qui peut être expliqué par la cristallisation d'épidotes qui vont concentrer localement le Sr par rapport aux diopsides initiaux (Frei et al., 2004).

III.5 Les phengites

La structure des micas présente la formule générale suivante: $A M_{2-3} T_4 O_{10} X_2$ (avec A le site interfoliaire, M les sites octaédriques au nombre de trois, T le site tétraédrique et X le site OH). Les LILEs et les REEs se substituent généralement aux cations des sites interfoliaires (Bailey, 1984 ; Dahl et al., 1993 ; Kullerød, 1995 ; Kretz et al., 1999 ; Yang & Rivers, 2000). Les substitutions hétérovalentes vont être couplées avec la formation de lacunes dans le site A ou couplées à d'autres substitutions dans le site M pour la compensation des charges. Les HFSE se substituent généralement aux cations des sites octaédriques (Dahl et al., 1993 ; Yang & Rivers, 2000).

Neuf fractions de phengites séparées selon des critères de taille de grain, densité et magnétisme (annexe 1, §I.1.b) ont été analysées à l'ICP-MS. Des lessivages en HCl 2.5N ont été effectués sur ces mêmes fractions. Des phengites ont également été analysées en mode « in situ », mais leur faible quantité et leur petite taille nous ont permis d'analyser uniquement les phengites des zones à quartz qui sont les plus abondantes et généralement de plus grande

Figure IV-14 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de phengites de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. (b) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de phengites de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites. (c) spectres des concentrations en terres rares et Y normalisés aux chondrites de fractions de phengites de l'échantillon NOK10d et d'une fraction de phengites de l'échantillon NOK10d ayant subi une séparation spécifique du baryum. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

taille. De plus il n'a pas été possible d'analyser les REEs in situ, car les concentrations étaient sous les limites de détection de l'appareil et ces minéraux sont sujets à de forts effets de matrice lors de l'ablation laser. Yand & Rivers (2000) ont effectué des analyses par LA-ICP-MS dans des biotites et muscovites de roches métamorphique. Ils reportent également la difficulté à analyser les REEs dans les muscovites par voie ponctuelle, en raison de la très faible concentration en REE de celles-ci. Des phengites des lentilles de quartz provenant d'une lame épaisse effectuée dans un échantillon adjacent à NOK10a (échantillon NOK10b 10 cm plus à l'intérieur du boudin par rapport à NOK10a) ont également été analysées pour discuter des substitutions et de l'occupation des sites et sont comparées aux données des phengites de NOK10a.

III.5.a Les terres rares

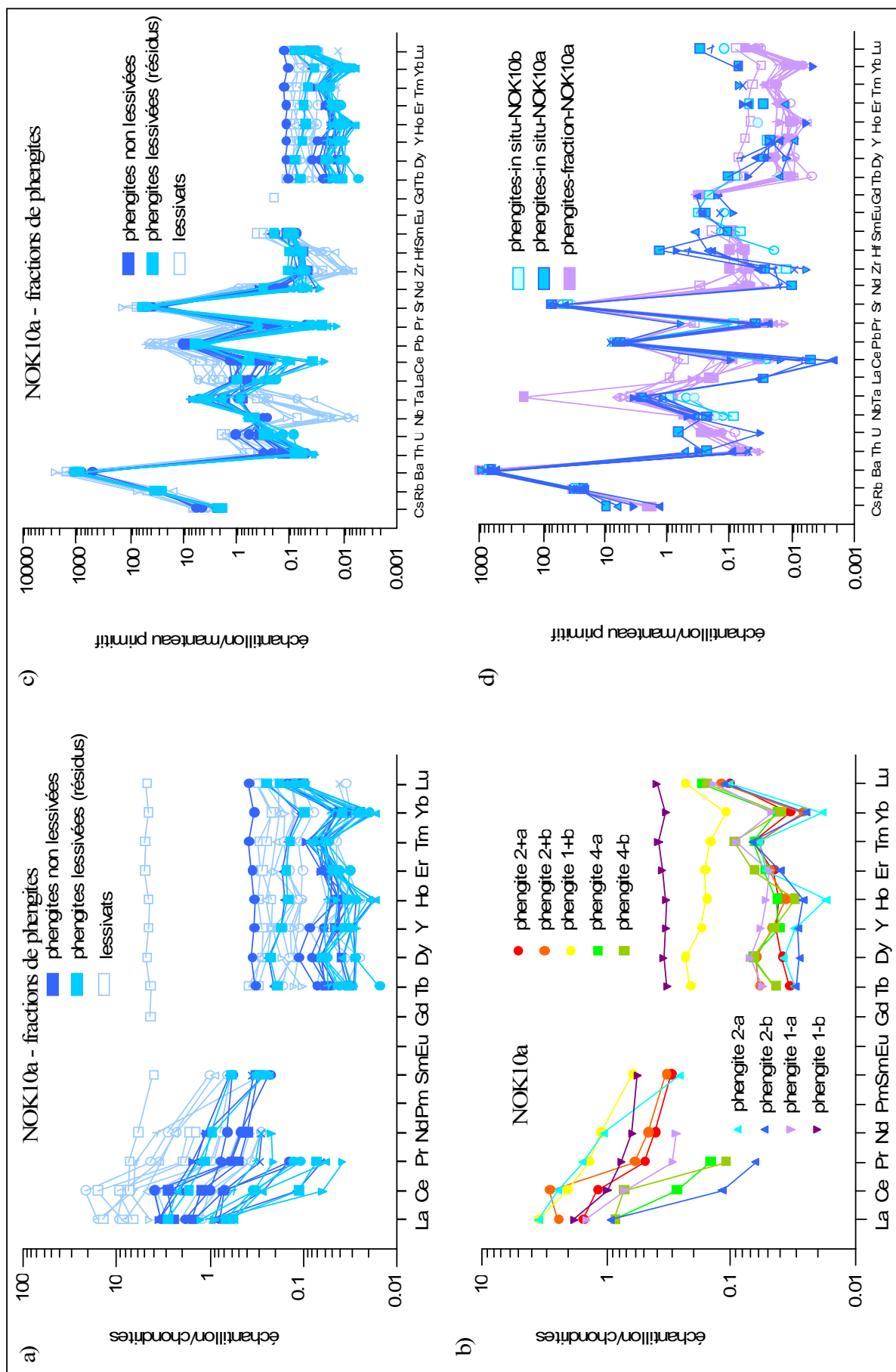
Discussion des données analytiques

Afin de discuter de l'interprétation des spectres en terres rares des phengites de nos échantillons, les analyses obtenues pour les phengites de l'échantillon NOK10d seront utilisées ici et reprises spécifiquement dans la partie suivante qui décrit les compositions en éléments traces des minéraux de l'échantillon NOK10d. Les figures IV-14a et b (tableau IV-1d) regroupent les concentrations en REE des phengites des échantillons NOK10a et NOK10d et sont normalisées aux chondrites. Les concentrations en europium n'ont pu être corrigées correctement des interférences liées à la formation d'oxydes de baryum ($^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$ et $^{134}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$) et ne sont donc pas reportées. Un des faits remarquables de ces spectres est l'existence systématique d'une forte anomalie positive en gadolinium. Hermann (2002) présente un spectre de phengite analysée dans une éclogite de Dora-Maira. Le spectre présenté est sub-horizontal avec une anomalie positive en Eu, et correspond à des concentrations en REEs entre 0.2 et 0.3 fois les chondrites.

Le gadolinium possède deux isotopes qui ne sont pas soumis à des interférences directes d'autres isotopes, le ^{155}Gd et ^{157}Gd . L'isotope de référence considéré lors des analyses à l'ICP-MS afin de calculer la quantité totale de gadolinium est le ^{157}Gd . Il existe des oxydes et hydroxydes de baryum qui peuvent interférer sur la masse ^{155}Gd et notamment l'hydroxyde $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ composé des deux isotopes principaux du baryum et de l'oxygène (^{138}Ba est présent à 71.7% et ^{16}O à 99.8%). Il existe un hydroxyde de baryum interférent sur la masse

^{157}Gd mais généralement négligé car formé par l'isotope ^{18}O de l'oxygène présent seulement à 0.2% ($^{138}\text{Ba}^{18}\text{O}^1\text{H}$).

Le cas d'anomalies en gadolinium a été reporté dans la littérature pour des analyses en REE d'eau de mer ou de sédiments marins (De Baar et al., 1985 ; Kawabe et al., 1991 ; Lee & Byrne, 1993 ; Bau & Dulski, 1996). L'existence et l'interprétation de telles anomalies sont controversées (e.g. McLennan, 1994 ; Pan, 1997). De Baar et al. (1985) suggèrent que cette anomalie peut être expliquée par la configuration électronique particulière du gadolinium par rapport aux autres terres rares: pour le gadolinium, la couche 4f est exactement à moitié remplie ce qui lui conférerait une stabilité plus grande dans l'eau de mer liée à la formation de complexes aqueux plus stables que pour les autres terres rares. L'importance de la configuration électronique des terres rares en plus du rôle du rayon ionique et de la charge sur la répartition des éléments lors des processus géologiques a été discuté par de nombreux auteurs pour expliquer des spectres de terres rares perturbés dans différents objets géologiques reportés sous le nom de « lanthanides tetrad effect » (e.g. Masuda & Ikeuchi, 1979 ; Elderfield & Graves, 1982 ; Klinkhammer et al., 1983 ; De Baar et al., 1985 ; Weber & Barbey, 1986 ; Masuda et al., 1987 ; Masuda & Akagi, 1989 ; Cocherie et al., 1991 ; Kawabe et al., 1991 ; Piegras & Jacobsen, 1992 ; Akagi et al., 1993 ; Liu et al., 1993 ; Lee et al., 1994 ; Bau, 1997 ; Kawabe, 1999 ; Irber, 1999). L'effet tétrade aurait pour origine la répulsion interélectron des électrons de l'orbitale 4f (Jorgensen, 1979) et a été mis en évidence expérimentalement à plusieurs reprises (e.g. Kawabe, 1992 ; Kagi et al., 1993). Cette théorie prévoit trois points d'inflexion dans les spectres normalisés des terres rares entre le Pr et le Nd, sur le Gd et entre l'Er et l'Ho. Ces positions correspondent à un quart, un demi et trois-quart du remplissage électronique de la sous-couche 4f des terres rares. Cet effet serait effectif lors de processus géochimiques provoquant la formation de complexes entre lanthanides et eau, la configuration électronique des lanthanides interviendrait sur la stabilité des complexes formés et par conséquent sur leur fractionnement entre les différentes phases. La différence de stabilité des complexes aqueux et des liaisons cristallines Ln-O résulte en l'effet tétrade qui sera observé avec une plus ou moins forte intensité. Les spectres obtenus résultent cependant de l'association de l'effet tétrade et de l'effet de charge et de rayon ionique. Replacé dans un contexte géologique, l'effet tétrade peut être généré durant le fractionnement des REEs à la transition entre un liquide silicaté et un régime hydrothermal de HT, ou entre la coexistence d'un liquide silicate et d'un fluide aqueux.



Cette discussion sur l'effet tétrade était motivée par le fait que cet effet a toujours été reporté pour des processus géochimiques faisant intervenir un fluide aqueux. Par conséquent, comme les phengites étudiées ici cristallisent grâce à la percolation d'un fluide aqueux apportant la composante OH nécessaire à leur formation, il est envisageable que l'effet tétrade soit à l'origine des anomalies en Gd observées. Cependant afin de tester la réalité de cet effet dans notre cas, un dernier test analytique a été pratiqué. Pour s'affranchir au maximum des interférences en baryum, une fraction de phengites de l'échantillon NOK10d (phengites ayant la plus forte concentration en REEs) a subi une séparation spécifique du baryum sur colonne de résine échangeuse d'ions avant d'être analysée à l'ICP-MS. D'un point de vue qualitatif, la forme du spectre obtenu peut être directement comparée à celle des autres spectres obtenus. La figure IV-14c présente le spectre obtenu pour la fraction où le baryum a été éliminé, et est comparé à ceux obtenus sans cette étape analytique. Sur cette figure, il est clairement visible que l'anomalie positive en Gd a disparu, de plus le spectre obtenu est globalement plus lisse que ceux obtenus pour les fractions non séparées. Par conséquent il n'y a pas d'ambiguïté possible sur l'interprétation de l'anomalie en Gd détectée au sein des phengites étudiées. Celle-ci est entièrement attribuée à des interférences de masses liées à la formation d'oxydes et hydroxydes de baryum (élément extrêmement enrichi dans les fractions de phengite étudiées) lors de l'analyse ICPMS. L'importance de cette interférence est liée au fait que les phengites sont extrêmement pauvres en REE (moins de 1 ppm de lanthane) et très riches en Ba (plus de 5000 ppm). Ainsi, même des hydroxydes formés à partir d'isotopes de Ba relativement peu abondants vont avoir un effet dramatique sur l'analyse du Gd. Cette observation ne permet pas et n'avait pas pour objectif de réfuter l'existence de l'effet tétrade, mais elle met en évidence encore une fois l'importance du protocole analytique sur les résultats obtenus et sur leur interprétation, et donc il convient de rester très prudent sur l'interprétation de résultats atypiques. Le protocole appliqué ici pour obtenir un spectre de

Figure IV-15 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de phengites non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites. (b) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de phengites non lessivées de l'échantillon NOK10a normalisés aux chondrites, différenciés pour chaque fraction analysée (c) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de phengites non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10a normalisés au manteau primitif. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de phengites, et de phengites analysées « in situ » des échantillons NOK10a et NOK10b normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

REE de qualité pour les micas ne peut être utilisé en routine car il est très lourd d'un point de vue manipulation chimique. De plus, la multiplication des étapes de chimie augmente les risques de pollution sur des échantillons qui sont déjà très pauvres.

Les concentrations calculées en Gd ont donc été éliminées, ainsi que certaines analyses en Nd et Sm pour les concentrations les plus faibles car dans ce cas, les interférences de baryum sont plus sensibles. Les concentrations en HREE ont été conservées sur la représentation du spectre, mais sont de mauvaise qualité car présentes en très faible quantité dans les phengites ce qui conduit à l'obtention de spectres en « zig-zag ».

Discussion des résultats

Les spectres des phengites, après élimination des analyses soumises à des interférences, sont donnés dans les figures IV-15a et b. Les phengites présentent un enrichissement des LREEs par rapport aux HREEs variable selon les fractions ($(La/Lu)_n$ entre 8 et 35 ; Tableau IV-1d ; remarque: l'anomalie en Yb reflète un artéfact analytique lié à une sur-correction des interférences des oxydes de Gd sur cet élément, cf. annexe 1, § I.3.d). Les fractions 1-b et 1+b se distinguent clairement des autres fractions de phengites car elles sont beaucoup plus riches en HREE (Figure IV-15b). Les fractions 2+a, 2+b et 4-b se distinguent également des autres par une anomalie positive en cérium (Figure IV-15b). Cette anomalie, qui tend à disparaître après un lessivage en HCl 2.5N (Figure IV-15a ; Tableau IV-1d), est en rapport avec le degré d'oxydation du cérium. Ceci nous informe que les phengites de ces fractions ont cristallisé dans un milieu très oxydant.

Les différences observées entre les fractions de phengites traduisent certainement les différents groupes de phengites mis en évidence au cours de l'analyse pétrologique. En effet, nous avons montré que dans l'échantillon NOK10a, des phengites cristallisaient selon trois réactions principales. La première implique la déstabilisation des plagioclases (Chap. 3, §II.2.a ; phengites de la zone à épidote), la seconde implique la participation des grenats en plus des plagioclases dans la formation des phengites (Chap. 3, §II.2.a ; phengites qui cristallisent en bordure des grenats), et la troisième qui ne correspond pas exactement à une réaction implique le lessivage par le fluide éclogitisant d'éléments en excès issus des réactions d'éclogitisation opérant dans différents sites texturaux. Ces éléments (principalement Si et les éléments alcalins), précipitent ensuite dans des zones protégées de la roche (en bordure des

coronites ou dans les ombres de pression des coronites) pour former des lentilles de quartz à phengites. Nous pouvons donc supposer que des phengites qui cristallisent à partir de grenats n'auront pas la même signature en REE que des phengites qui cristallisent à partir de plagioclases seuls. Ainsi, les fractions 1-b et 1+b qui sont plus enrichies en HREE que les autres fractions, peuvent correspondre à des fractions de phengites concentrées en phengites cristallisant en bordure de grenats. De même il semble probable que les fractions présentant une anomalie positive en Ce correspondent à des fractions concentrées en phengites qui ont précipité à partir des éléments en excès transportés par le fluide éclogitisant. En effet, Boundy et al. (2002) ont démontré que le fluide associé à l'éclogitisation partielle des granulites dans la nappe de Lindås était très oxydant, ce qui est en faveur d'une oxydation du Ce (III) en Ce (IV) qui est traduite par l'existence de l'anomalie positive en Ce observée dans ces phengites. Les autres fractions pourraient alors représenter des fractions concentrées en phengites des zones à épidote. Cependant, comme il n'a pas été possible d'analyser par voie ponctuelle les concentrations en REE des phengites de l'échantillon NOK10a, il n'est pas possible de confirmer ces hypothèses à ce stade de l'étude

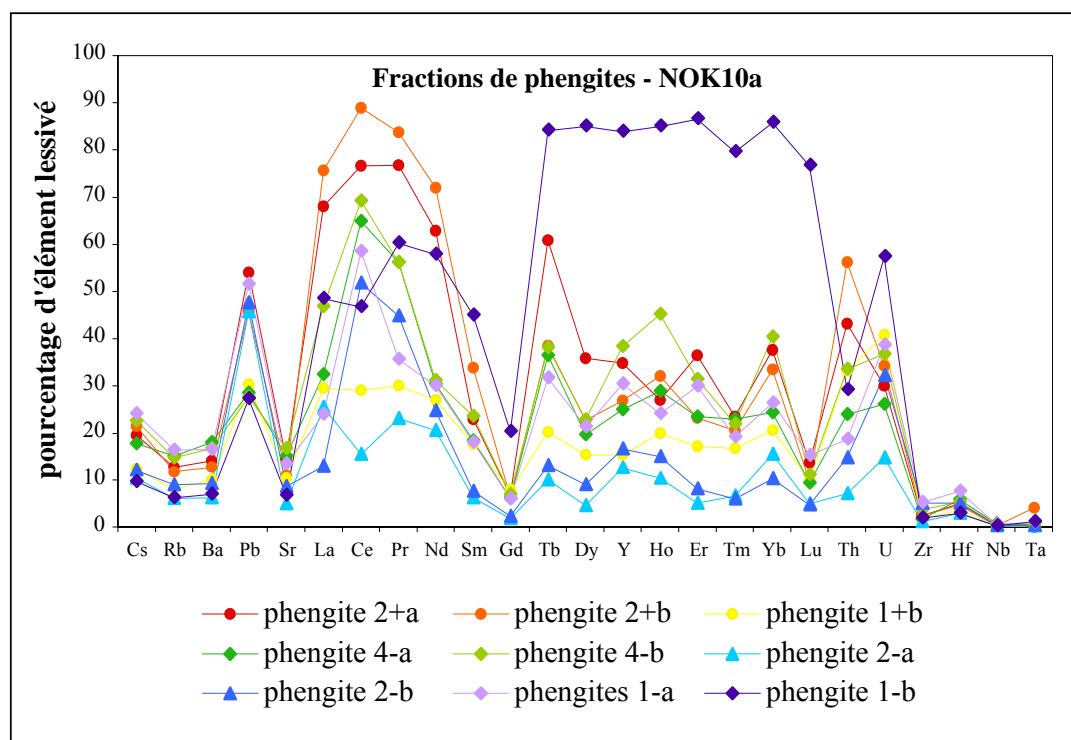
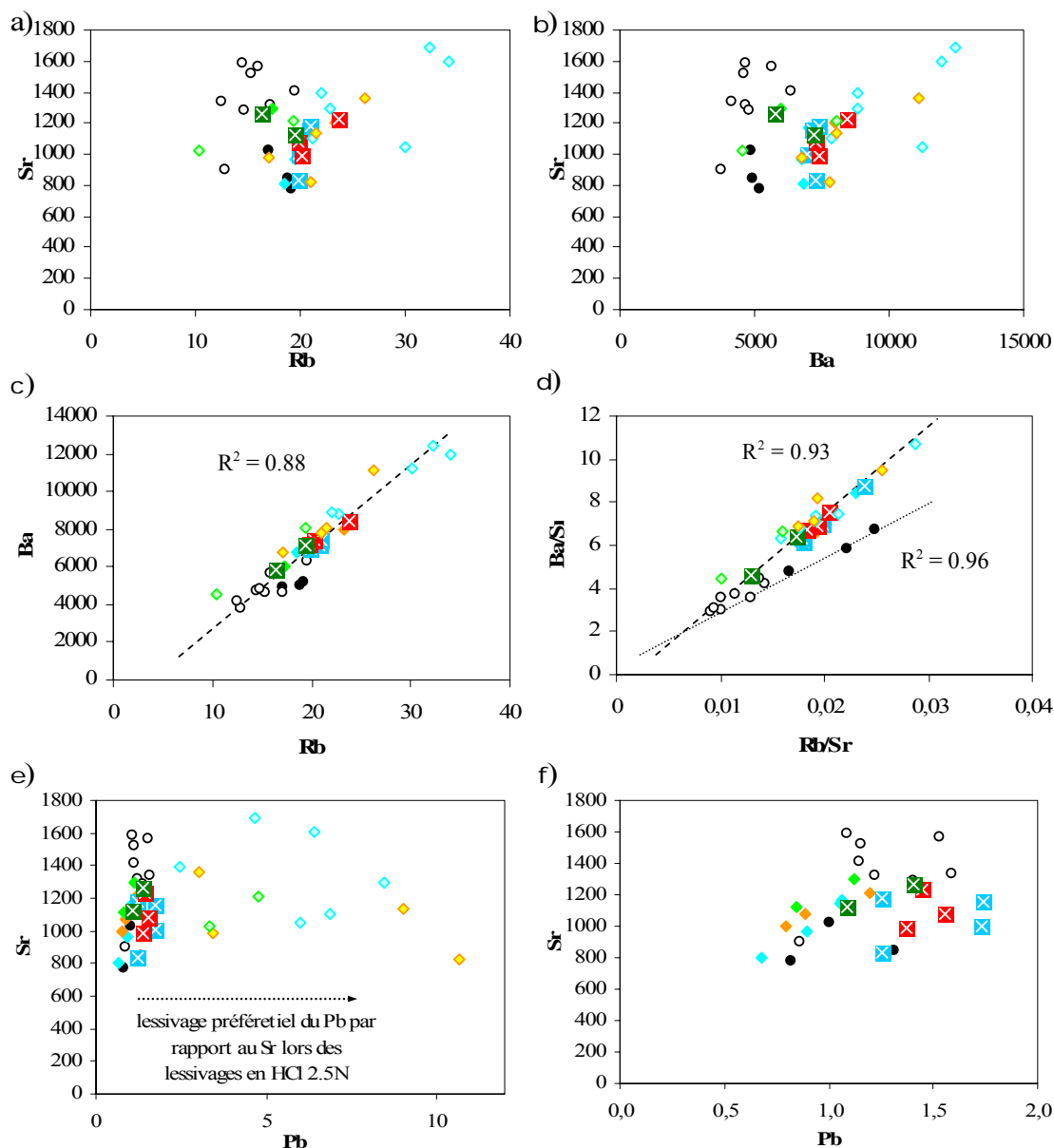


Figure IV-16 : Graphique présentant les pourcentages d'éléments en trace lessivés après un lessivage de 30 min à chaud en HCl 2.5N de neuf fractions de phengites de l'échantillon NOK10a.

La figure IV-15a (Tableau IV-1d) présente les spectres en terre rares obtenus pour des



- phengites-NOK10a-in situ
- phengites-NOK10b-in situ
- ◆ phengites 1-lessivées-fraction
- ◇ phengites 2-lessivées-fraction
- ◆ phengites 3-lessivées-fraction
- ⊠ phengites 1-non lessivées-fraction
- ⊠ phengites 2-non lessivées-fraction
- ⊠ phengites 3-non lessivées-fraction
- ◆ phengites 1-lessivats-fraction
- ◇ phengites 2-lessivats-fraction
- ◆ phengites 3-lessivats-fraction

Figure IV-17 : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace de fractions de phengites non lessivées, lessivées, des lessivats, de phengites analysées « in situ » des échantillons NOK10a et NOK10b, et comportant des indications sur le comportement des éléments lors du métamorphisme ou des expériences de lessivage. (a) Sr vs. Rb, (b) Sr vs. Ba, (c) Ba vs. Rb, (d) Ba/Sr vs. Rb/Sr, (e)-(f) Sr vs. Pb (concentrations en ppm).

phengites non lessivées, lessivées et les lessivats, et la figure IV-16 (Tableau IV-3b) reporte les pourcentages d'éléments lessivés lors de ces expériences. Sur cette dernière figure, on constate que le lessivage en HCl entraîne parfois jusqu'au lessivage de près de 90% des terres rares légères. On observe également pour la plupart des fractions un lessivage préférentiel des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes (excepté la fraction 1-b qui présente le phénomène inverse), ainsi qu'un pic de lessivage en cérium. Dans les phengites, les terres rares sont localisées dans le site interfoliaire où elles se substituent au K qui est prépondérant. La différence de charge importante entre le potassium (1+) et les REEs (3+) rend cette substitution peu favorable, d'où la très faible concentration en REEs dans les phengites. De plus les résultats des lessivages nous montrent clairement que ces éléments présents en très petite quantité sont très instables dans ce site cristallin.

III.5.b Les LILEs

Les phengites sont les phases les plus riches en rubidium de la paragenèse éclogitique de l'échantillon NOK10a avec des concentrations entre 17 et 24 ppm obtenues in situ et sur fractions (Figures IV-15c et d ; Tableaux IV-1d et IV-2c). Elles sont très riches en Sr (entre 800 et 1300 ppm) et extrêmement riches en baryum (autour de 5000 ppm mesuré in situ et entre 6000 et 8500 ppm mesuré sur fraction).

Les analyses ont été classées selon les trois groupes distingués sur la base des caractéristiques en REE des différentes fractions analysées. Les phengites 1 correspondent aux fractions pour lesquelles une anomalie positive en Ce a été mise en évidence sur les fractions non lessivées ou sur les lessivats (fractions 2+a, 2+b, 2+c, 1+a, 4-b, 4-c, 2-c et 1-a ; Tableau IV-1d). Les phengites 3 correspondent aux deux fractions présentant des concentrations plus élevées en terres rares lourdes (fractions 1+b et 1-b ; Tableau IV-1d). Les phengites 2 correspondent aux autres fractions (fractions 2-a, 2-b et 4-a ; Tableau IV-1d).

Au niveau des concentrations en LILEs, il n'existe pas de distinction évidente entre les trois groupes de phengites définis comme on peut le constater sur les Figures IV-17a à f. Dans un diagramme Sr vs. Rb (Figure IV-17a) on observe une bonne cohérence entre les concentrations obtenues in situ pour les phengites de l'échantillon NOK10a et obtenues sur les fractions séparées, mais aucune corrélation particulière entre ces deux éléments n'est mise en évidence. La cohérence entre les concentrations en Ba obtenues par voie ponctuelle et sur fraction de minéraux séparés est moins bonne, les concentrations mesurées in situ sont

systématiquement plus basses (Figures IV-17b à d). Ainsi dans un diagramme Ba/Sr vs. Rb/Sr (Figure IV-17d), où une très belle corrélation positive est mise en évidence, les analyses in situ et sur fractions définissent deux droites de corrélation distinctes ($R^2 = 0.96$ pour les analyses in situ et $R^2 = 0.93$ pour les analyses en mode liquide). Ce décalage est attribué à un problème sur la calibration du Ba en mode liquide lors de nos analyses (cf. annexe 1, § I.3.d). Sur la figure IV-16 qui présente le pourcentage d'élément lessivé pour chaque fraction, nous constatons qu'il n'y a pas de fractionnement entre les éléments Rb, Ba et Sr présent dans le site interfoliaire des phengites au cours des lessivages en HCl 2.5N. Le Rb, Ba et Sr sont lessivés dans les mêmes proportions (entre 5 et 15 % suivant les fractions ; Figure IV-16 ; Tableau IV-3b). Ces éléments forment donc des liaisons ioniques avec l'oxygène d'égale stabilité dans le site A des phengites. Cette constatation a certaines implications importantes pour la géochronologie Rb/Sr. En effet, elle met en évidence que le fait d'effectuer des lessivages en HCl sur des fractions de phengites ne va pas induire de fractionnement entre le Rb et le Sr. Par conséquent ces lessivages ne vont pas perturber de façon négative les rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans les phengites. Le césium par contre est lessivé en plus grande quantité (environ deux fois plus) en raison de son rayon ionique très grand même par rapport au K ce qui rend son incorporation dans le site A peu favorable. Les expériences de lessivage montrent que le plomb a été lessivé en très grande quantité par rapport aux autres LILEs en HCl (entre 25 et 55%, Figure IV-16). Le fractionnement très important entre les éléments Pb et Sr est bien mis en évidence dans le diagramme Pb vs. Sr (Figure IV-17e).

IV Caractérisation en éléments en trace des minéraux de l'échantillon NOK10d

Une caractéristique globale des résultats obtenus pour les minéraux de l'échantillon NOK10d est qu'ils sont systématiquement plus riches en éléments en trace que ceux de l'échantillon NOK10a. Ceci nous a permis d'obtenir des analyses in situ de qualité supérieure à celles des analyses in situ de l'échantillon NOK10a.

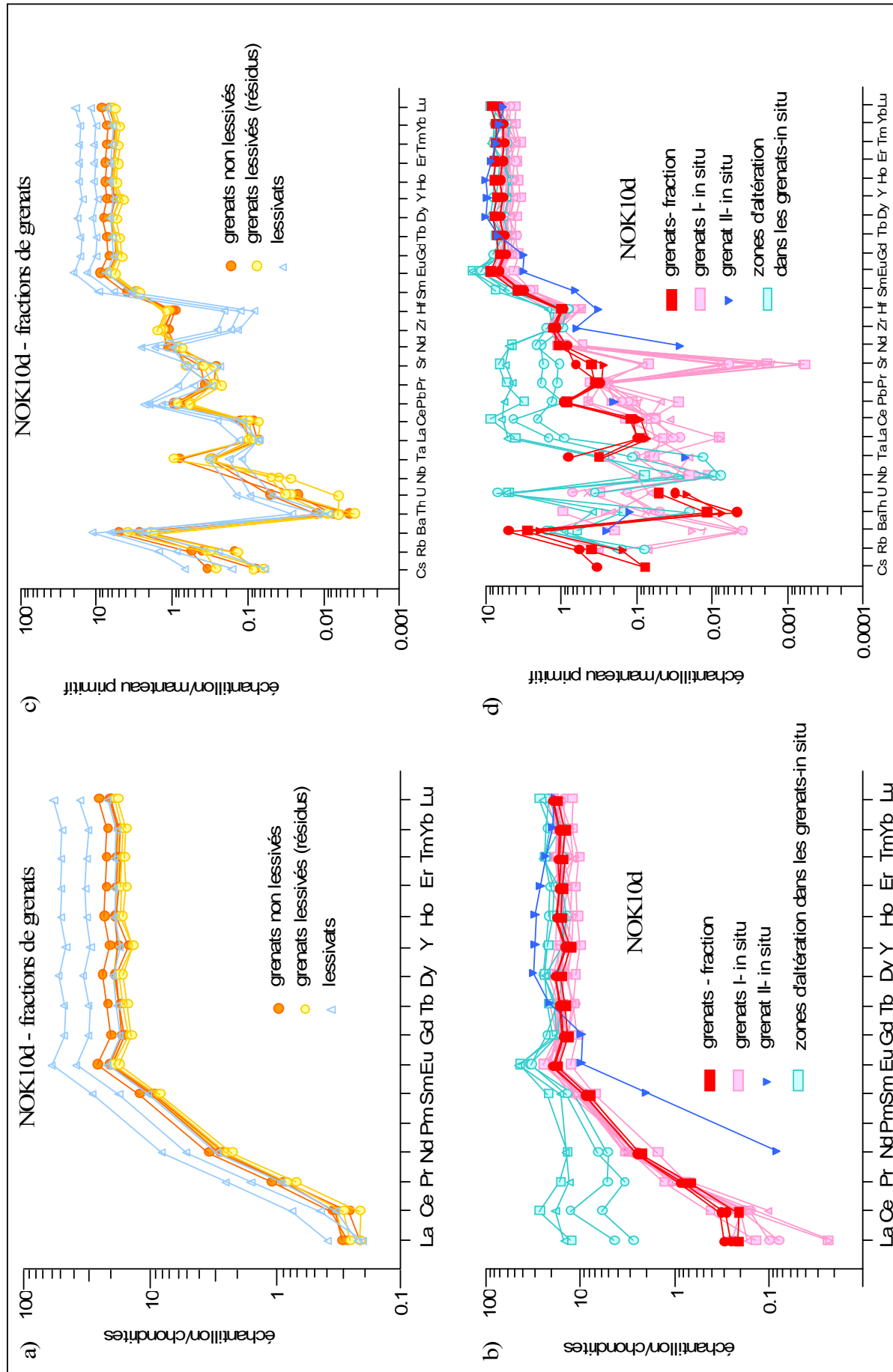
IV.1 Les grenats

Trois fractions de grenats ont été séparées en fonction de leur magnétisme (cf. annexe 1, §I.1.b). Ces fractions ont subi des lessivages en HCl 2.5N durant 1h à chaud (120°C). Des

fractions non lessivées, lessivées et les lessivats ont été analysées à l'ICP-MS. De nombreuses analyses in situ ont été obtenues pour les grenats. Il était difficile d'analyser distinctement les bordures des grenats correspondant au grenat éclogitique secondaire (grenat II ; Chap.3,§II.3.b) en raison de la faible largeur de cette zone (rarement supérieure à 100µm) d'une part et de la taille du spot utilisé (51 ou 77 µm selon les analyses), d'autre part. Seule une analyse de grenat II dans une zone suffisamment large a été obtenue. Les analyses in situ ont été classées en grenat I (grenat granulitique), grenat II (grenat éclogitique - une analyse) et zone d'altération dans les grenats. Cette dernière catégorie correspond à des analyses effectuées au niveau de fractures de grenat remplies par un produit d'altération (amphiboles sodi-calciques) du faciès amphibolitique.

IV.1.a Les terres rares

Les analyses in situ des grenats de cet échantillon sont de meilleure qualité que celles de l'échantillon NOK10a car les grenats sont environ 10 fois plus riches en REE que les précédents (Yb autour de 3 ppm contre 0.25 dans NOK10a ; Tableau IV-1b). La figure IV-18b (Tableaux IV-1b et IV-2d) présente les spectres des REEs normalisés aux chondrites des fractions de grenats non lessivés et des grenats analysés in situ. On observe une très bonne cohérence entre les analyses in situ et sur fraction, ce qui sous entend que le budget global en REE des grenats analysés en fraction n'est pas biaisé par la présence éventuelle de phases en inclusion ou de phases d'altération. Les grenats présentent un fort appauvrissement en LREE par rapport aux HREE puis un spectre plat des MREE jusqu'au Lu ($(La/Sm)_n = 0.03$). Le grenat II analysé en mode ponctuel est plus appauvri en LREE que le grenat I granulitique. Cependant la participation du grenat II dans les fractions de grenat analysées n'est pas très importante car elle ne modifie pas le spectre de ces fractions par rapport au grenat I analysé in situ. On observe clairement une distinction entre les compositions en LREE des zones d'altération des grenats et les grenats purs. Les zones d'altération analysées présentent un fort enrichissement en LREE par rapport aux grenats purs (Figure IV-19c), une anomalie positive en Ce, et des concentrations en HREE similaires. Cependant la présence probable de phases d'altération dans les fractions purifiées de grenats n'a pas d'impact sur les spectres de ces fractions, excepté peut être au niveau du La, où l'on constate que les grenats analysés sur



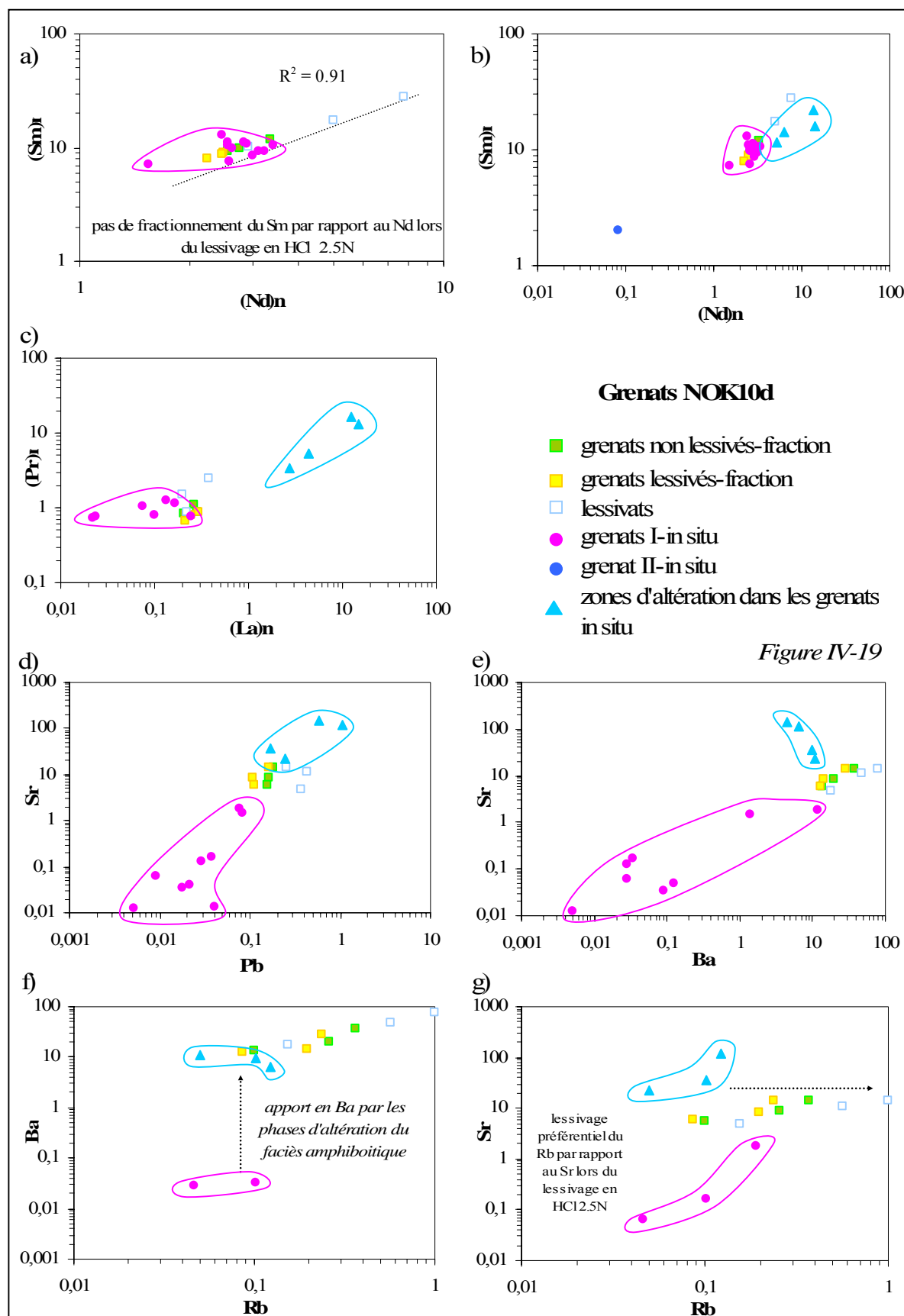
fraction présentent des concentrations légèrement supérieures à celles des grenats analysés par voie ponctuelle (de 0.05 à 0.11 ppm dans les grenats analysés sur fraction et de 0.005 à 0.06 ppm dans les grenats analysés par voie ponctuelle ; Tableaux IV-1b et 2d). L'ensemble de ces observations nous permet de postuler que les compositions en REEs des fractions de grenat analysés peuvent être interprétées comme représentatives des concentrations en REE du grenat I appartenant à la paragenèse granulitique. Le fort enrichissement en LREE observé dans les zones d'altération des grenats par rapport aux grenats initiaux signifie que des phases riches en LREE ont été déstabilisées durant l'altération amphibolitique. Un bon candidat, comme nous le verrons par la suite, est l'épidote (§IV.2). De plus l'anomalie positive en Ce nous informe que le milieu était très oxydant lors de rétro-morphose dans le faciès amphibolitique.

La figure IV-18a (Tableau IV-1b) présente les spectres des REEs normalisées aux chondrites des grenats non lessivés, lessivés et des lessivats. Comme pour l'échantillon NOK10a, ces différents spectres sont superposables exceptés pour le La, ce qui sous-entend que les lessivages n'ont pas préférentiellement lessivé de phases en inclusion, mais que ces lessivages ont entraîné une consommation partielle des grenats (voir discussion §III.1.a). De plus, ils n'ont pas entraîné de fractionnement particulier des REEs entre elles (Figures IV-18a, b et IV-19 ; Tableau IV-3), et donc les liaisons Ln-O de toutes les REEs (excepté La, cependant l'origine du lessivage préférentiel du La n'est pas claire ; cf. §III.1.a) sont d'égale stabilité dans les sites cristallins des grenats, ce qui rejoint les observations faites pour les grenats de l'échantillon NOK10a.

IV.1.b Les LILEs

Des différences importantes existent dans les concentrations en LILE entre les grenats analysés en fraction et les grenats analysés in situ (Figures IV-18c et d ; Tableaux IV-1b et I

Figure IV-18 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de grenats non lessivés, lessivés et des lessivats de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites. (b) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de grenats, de grenats I et II analysés « in situ » et de zones d'altération des grenats analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites. (c) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de grenats non lessivés, lessivés et des lessivats de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de grenats, de grenats I et II analysés « in situ » et de zones d'altération des grenats analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).



V-2d). Les grenats en fraction sont systématiquement plus riches en LILEs que les grenats analysés par voie ponctuelle ($6 < \text{Sr ppm-fraction} < 14$ et $0.1 < \text{Sr ppm-ponctuel} < 1.7$; $14 < \text{Ba ppm-fraction} < 37$ et $0.003 < \text{Ba ppm-ponctuel} < 1.4$; $0.1 < \text{Rb ppm-fraction} < 0.4$ et n.d. $< \text{Rb ppm-ponctuel} < 0.2$; $\text{Pb-fraction} \approx 0.2 \text{ ppm}$ et $\text{Pb-ponctuel} < 0.1 \text{ ppm}$). Ces différences sont expliquées par le fait que les fractions de grenats représentent un mélange entre les grenats purs estimés par les analyses in situ, et les phases d'altération des grenats localisées en bordure de grain ou dans les fractures des grains. En effet comme nous pouvons l'observer sur les figures IV-18d et IV-19d à g, les zones d'altération des grenats sont très enrichies en LILEs par rapport aux grenats purs, en raison d'un apport en LILEs lors de l'altération des grenats dans le faciès amphibolitique. Ces observations rejoignent encore une fois les observations faites pour l'échantillon NOK10a.

Les concentrations en LILEs des fractions de grenats obtenues à l'issue des expériences de lessivages nous montrent que les phases d'altération présentes dans les fractures des grains de grenats ont également été partiellement dissoutes en HCl 2.5N (nous avons démontré précédemment que ces lessivages entraînaient la dissolution partielle des grenats). En effet, les concentrations en LILEs des fractions lessivées tendent à se rapprocher de celles mesurées dans les grenats dits "purs", analysés par voie ponctuelle (Tableau IV-1b et 2d). Ce phénomène n'avait pas été mis en évidence lors de l'observation des concentrations en terres rares. Or, il se trouve que les concentrations en REEs des phases d'altérations sont équivalentes à celles mesurées dans les grenats des MREEs aux HREEs (Figure IV-18b ; Tableau IV-1b et 2d). Par contre les concentrations en LILEs sont très supérieures (Figure IV-18d ; Tableau IV-1b et 2d). Par conséquent, lors de l'analyse des lessivats qui sont manifestement constitués d'un mélange entre une composante grenat et une composante phase d'altération, cette dernière composante ne sera pas révélée par les mesures des concentrations en terres rares, mais sera mise en évidence par les concentrations en LILEs mesurées à l'issue des lessivages, dans le cas où, la composante grenat est dominante par rapport à la composante phase d'altération.

Il apparaît alors, comme pour les grenats de l'échantillon NOK10a, qu'un fractionnement

Figure IV-19 (page de gauche) : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace de fractions de grenats non lessivés, lessivés, des lessivats, de grenats I et II analysés « in situ » et des zones d'altération des grenats analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d, et comportant des indications sur le comportement des éléments lors du métamorphisme ou d'expériences de lessivage en HCl 2.5N. (a)-(b) Sm_n vs. Nd_n , (c) Pr_n vs. La_n , (d) Sr vs. Pb , (e) Sr vs. Ba , (f) Ba vs. Rb , (g) Sr vs. Rb . (concentrations en ppm et normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

important est observé entre les LILEs à la suite des lessivages en HCl 2.5N (Figures IV-19d à g et IV-20 ; Tableaux IV-1b et IV-3a). Le Sr est le LILE le moins lessivé, et les autres LILEs sont lessivés en proportion variable selon les fractions, en raison probablement des différentes quantités de phases d'altérations présentes dans les fractions de grenats analysées. Cependant les données montrent que les lessivages effectués ne sont pas suffisants pour éliminer totalement la participation des phases d'altération dans le budget en LILEs des grenats, car même après lessivage, les concentrations en LILE de fractions lessivées demeurent supérieures aux concentrations mesurées in situ dans les grenats (Figures IV-19d à g ; Tableaux IV-1b et IV-2d).

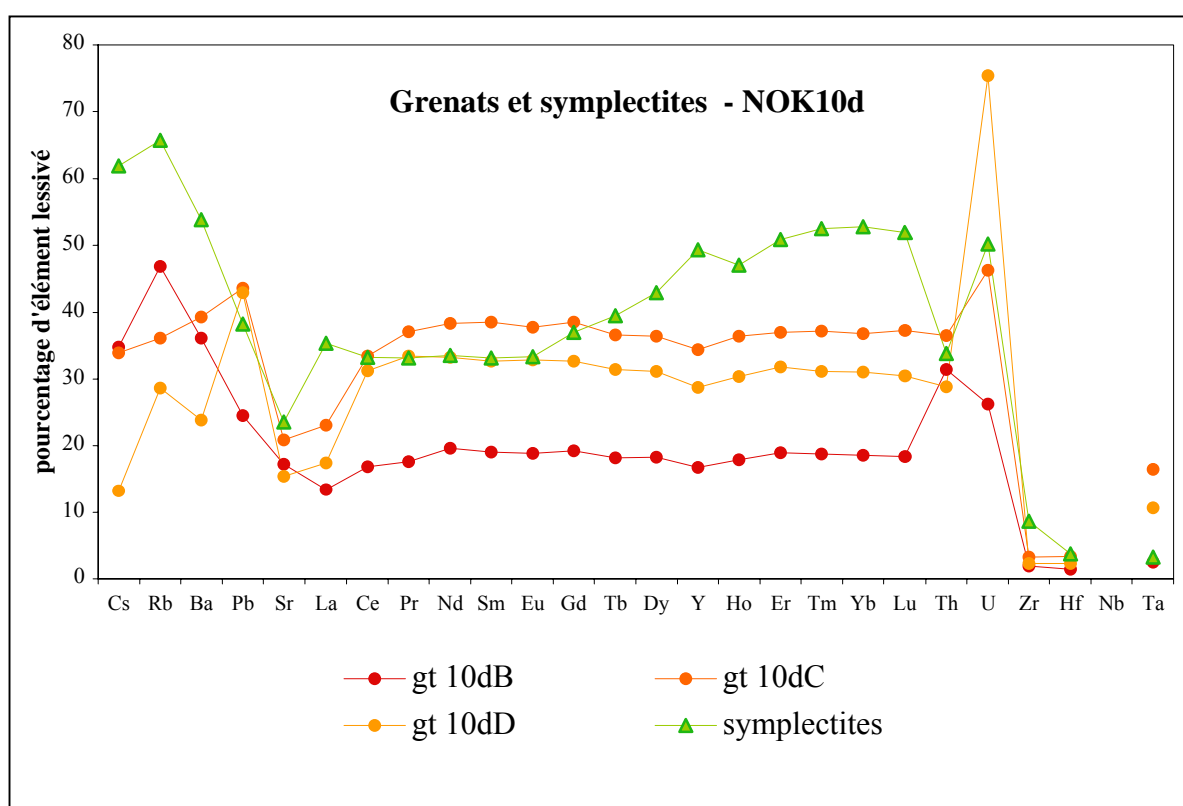


Figure IV-20 : Graphique présentant les pourcentages d'éléments en trace lessivés après un lessivage de 30 min à chaud en HCl 2.5N de trois fractions de grenats et d'une fraction de symplectites de l'échantillon NOK10d.

IV.2 Les épidotes

Les épidotes ont uniquement été analysées in situ (spots de 51 μm) car il était extrêmement difficile de les séparer des autres minéraux par les méthodes conventionnelles (magnétisme, densité, tri optique). Elles sont localisées dans la foliation, et ne peuvent être classées suivant des sites texturaux distincts.

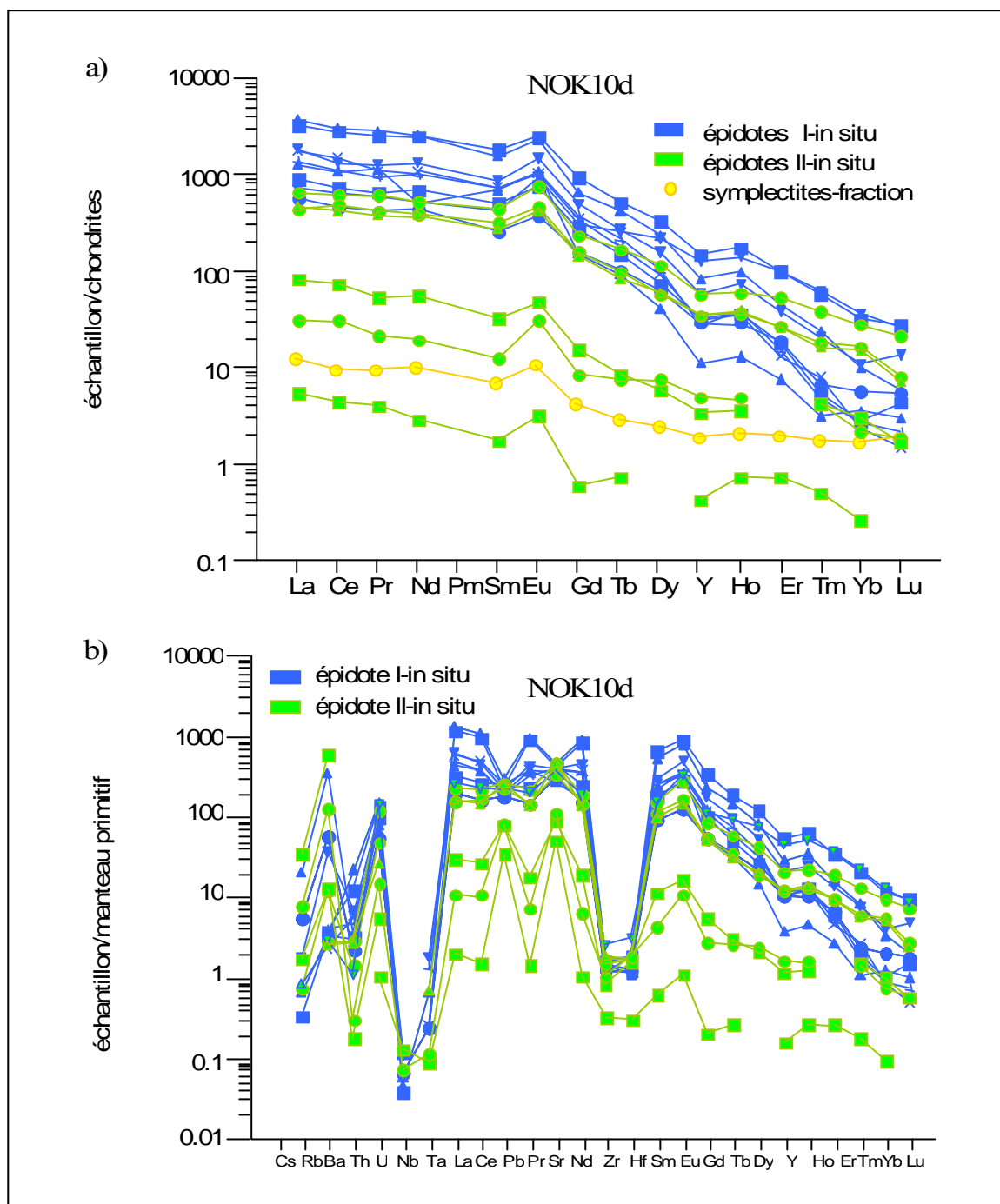


Figure IV-21 : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y des épidotes I et II analysées « in situ », et d'une fraction de symplectites de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites. (b) spectres étendus des concentrations en éléments en trace des épidotes I et II analysées « in situ », et d'une fraction de symplectites de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (normalisation d'après Sun & MacDonough, 1989).

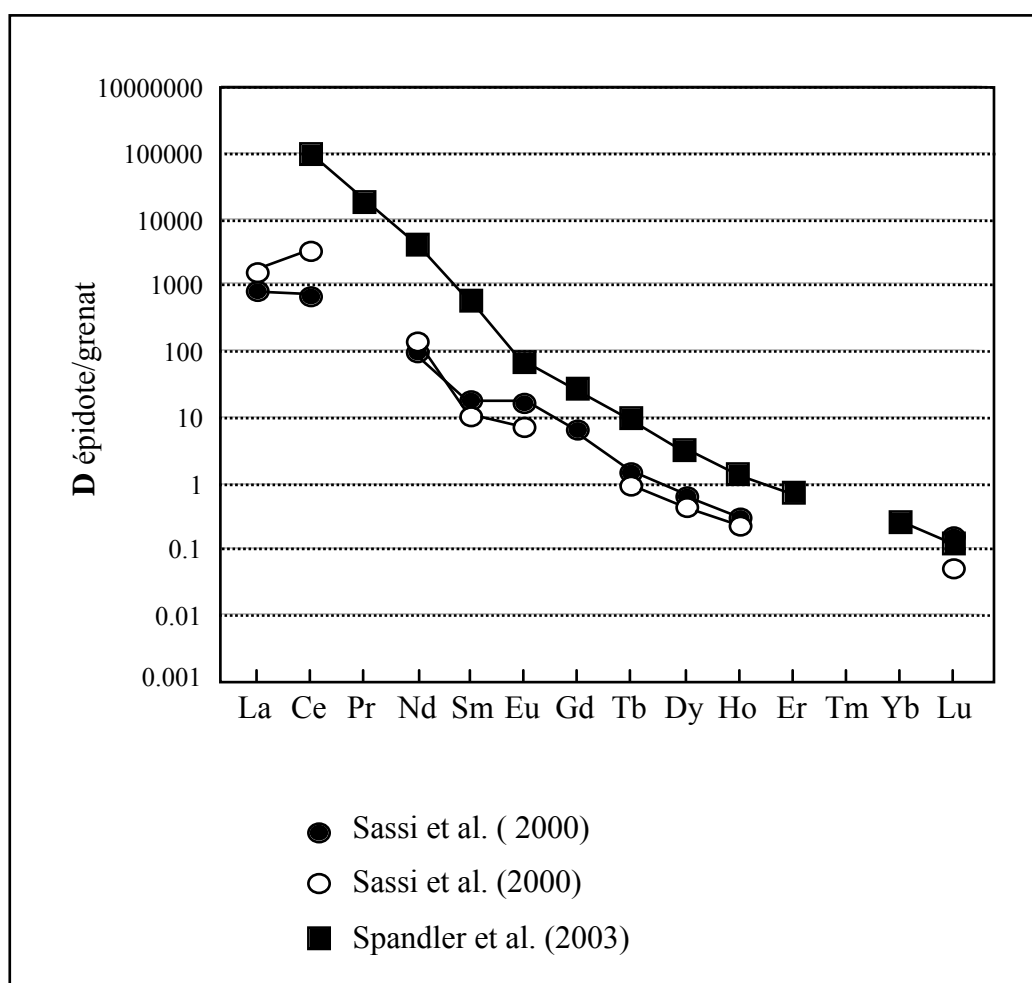


Figure IV-22 : Coefficients de partages (D) épidote/grenat mesurés pour les terres rares dans des éclogites (Sassi et al., 2000 ; Spandler et al., 2003).

IV.2.a Les terres rares

Les épidotes présentent un fort enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes ($(La/Lu)_n$ entre 20 et 1200 ; Figure IV-21a ; Tableau IV-2e), déjà observé pour les épidotes de l'échantillon NOK10a qui cristallisent selon la même réaction minéralogique impliquant la déstabilisation des plagioclases granulitiques (§III.2.a et Chap. 3, §III.2.b), et similaires à des spectres d'épidotes éclogitiques reportés dans la littérature (i.e. Sassi et al., 2000 ; Splander et al. 2003 ; Frei et al., 2004). Les analyses ont été regroupées en deux catégories : des épidotes qui présentent une diminution progressive des terres rares légères aux terres rares lourdes (épidote II $La/Lu < 100$) et celles qui ont une pente plus forte à partir des terres rares intermédiaires (épidote I $La/Lu > 100$). Du La aux MREEs les pentes sont similaires ($(La/Sm)_n$ entre 1.4 et 2.6 pour les deux groupes), ceci est bien illustré sur la figure

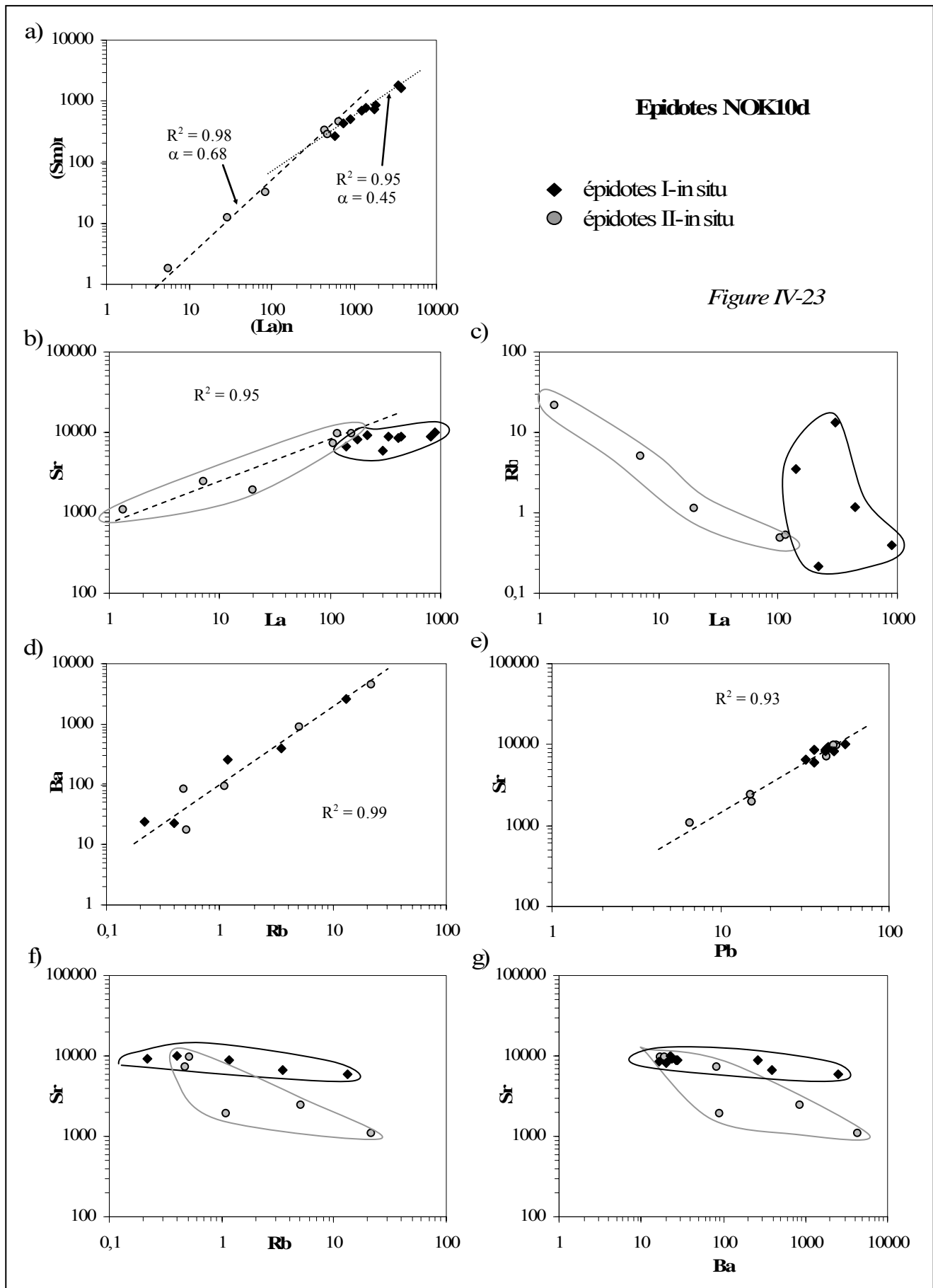
IV-23a représentant Sm_n vs. La_n . Dans ce diagramme, les deux groupes définissent deux droites de corrélation de pente très proche ($\alpha = 0.68$ avec un R^2 de 0.98 pour les épidotes I, et $\alpha = 0.45$ avec un R^2 de 0.95 pour les épidotes II). Les épidotes du groupe I montrent cependant des concentrations supérieures à celles du groupe II ($590 < La_n\text{-épidotes I} < 3800$ et $6 < La_n\text{-épidotes II} < 740$). Les deux groupes distingués sur la base des concentrations et abondances relatives en REE ne sont pas rattachés à des sites texturaux particuliers. Les différences entre ces deux groupes peuvent avoir plusieurs origines :

- différences de composition héritées des phases initiales ;
- coefficients de partage différents liés à la proximité de phases minérales distinctes;
- altération dans le faciès amphibolitique plus ou moins prononcée.

Concernant la deuxième hypothèse, les différences entre les coefficients de partage épidote/grenat et épidote/omphacite pour les REEs peuvent effectivement expliquer les différences de spectres observés entre les deux groupes d'épidotes (Sassi et al., 2000 ; Spandler et al., 2003 ; Frei et al., 2004). En effet, comme nous pouvons l'observer sur la figure IV-22, le spectre du $D^{ep/grt}$ est décroissant du La au Lu, alors que celui du $D^{ep/omp}$ forme un plateau à partir du Sm (Figure IV-9). Par conséquent des épidotes qui cristallisent à proximité de grenats II (grenats secondaire éclogitiques) seront plus appauvris en HREE par rapport aux LREEs que des épidotes qui cristallisent à proximité d'omphacites, et également globalement plus riches en LREEs que celles-ci. Dans ce cas, les épidotes qui cristallisent à proximité de grenats correspondraient aux épidotes I et celles à proximité d'omphacites, aux épidotes II. Cependant ces relations ne sont pas évidentes par rapport à la localisation des épidotes I et II dans l'échantillon NOK10d.

IV.2.b Les LILEs

Les épidotes de l'échantillon NOK10d contiennent du Sr en grande quantité ($1000 < Sr \text{ ppm} < 10000$), moins de Pb et Ba ($7 < Pb \text{ ppm} < 55$ et $17 < Ba \text{ ppm} < 4400$) et relativement peu de Rb (entre 0.2 et 22 ppm quand la concentration a pu être déterminée ; Figure IV-21b ; Tableau IV-2e). Les différences de concentration en Sr sont corrélées aux variations en REE, les deux groupes distingués précédemment se retrouvent dans un diagramme Sr vs. La (Figure IV-23b). Les épidotes du groupe II définissent une droite de corrélation de pente positive dans ce diagramme ($R^2 = 0.95$) alors que les épidotes du groupe I définissent une droite horizontale



parallèle à l'axe des abscisses. Une corrélation positive est observée entre le Ba et le Rb ($R^2 = 0.99$) et le Pb et le Sr ($R^2 = 0.93$; Figures IV-23c et d). Une corrélation négative moins nette existe entre le Rb et le Sr et le Ba et le Sr (Figures IV-23e et f). L'incorporation de Sr est contrôlée par la substitution homovalente du Sr au Ca (Frei et al., 2004). La corrélation positive entre le Sr et le La pour les épidotes II semble montrer que l'incorporation des REEs est contrôlée par le même processus. Cependant, la substitution hétérovalente dans ce cas demande le couplage de cette substitution avec la substitution d'autres cations dans les sites octaédriques des épidotes (Frei et al., 2004). Les analyses en éléments majeurs montrent une diminution importante des teneurs en Ca à l'extrême bordure des grains. Cette variation a été interprétée comme reflétant l'altération des épidotes dans le faciès amphibolitique. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse que les diminutions de concentration observées en Sr et REE dans les épidotes II peuvent correspondre à des stades plus ou moins avancés d'altération des épidotes dans le faciès amphibolitique. Cette hypothèse permettrait de proposer les épidotes comme source, potentielles des LREEs et LILEs présents en excès par rapport aux grenats dans les phases d'altération des grenats (§IV.1).

IV.3 Les symplectites

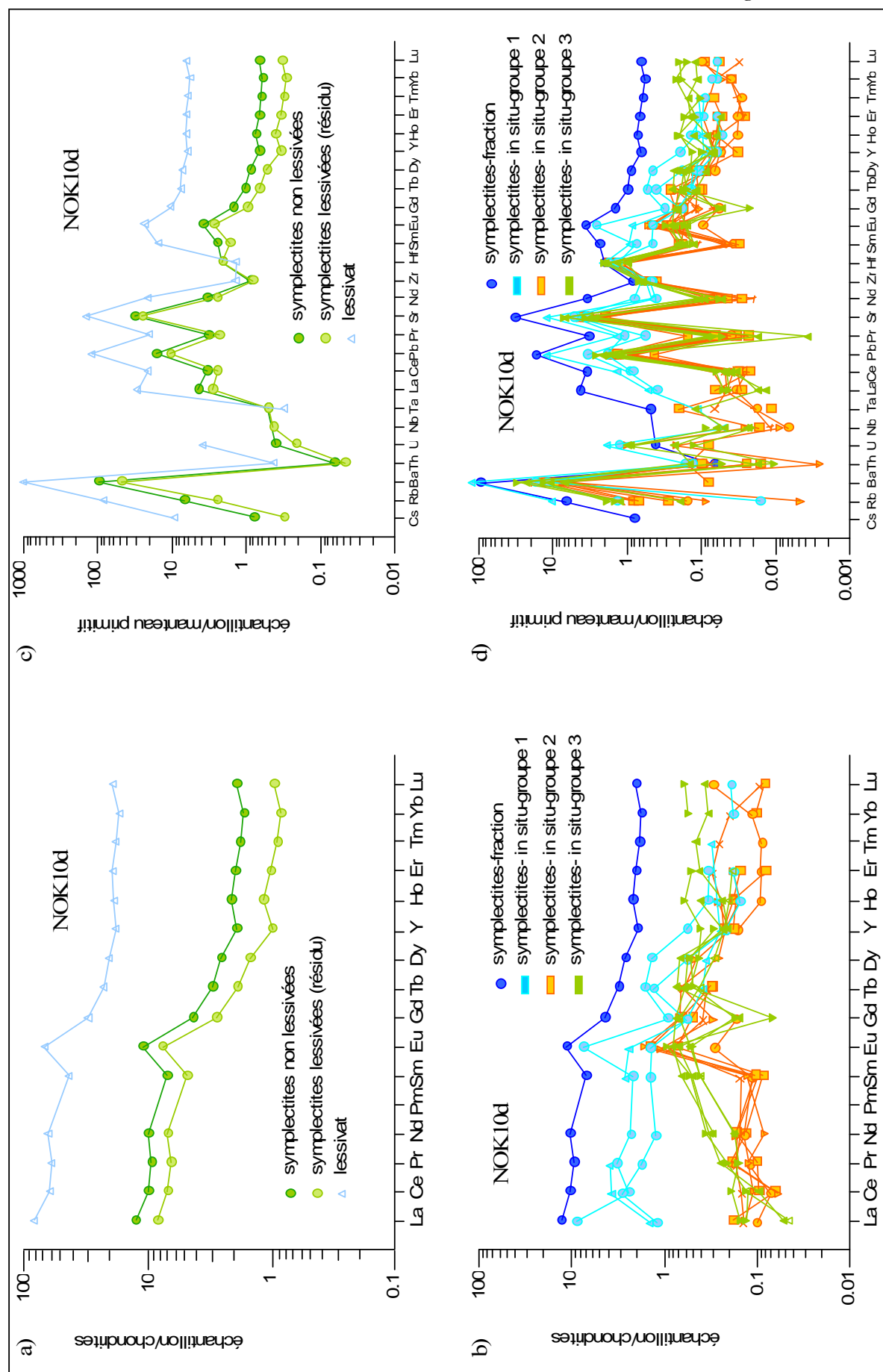
Il n'a pas été possible de séparer suffisamment d'omphacite pure pour les analyses en fraction par voie liquide en raison de leur fort degré d'altération. Par conséquent la fraction analysée est nommée symplectite. Les analyses effectuées in situ correspondent également à des zones de symplectite (relique d'omphacite avec présence de plus ou moins d'amphibole et de plagioclase).

IV.3.a Les terres rares

La plupart des zones de symplectite analysées « in situ » n'ont pas donné de spectres convenables (spectres en « zig-zag ») en raison, en particulier, de la mixité des zones

Figure IV-23 (page de gauche) : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace des épidotes I et II de l'échantillon NOK10d. (a) Sm_n vs. Nd_n , (b) Sr vs. La, (c) Rb vs. La, (d) Ba vs. Rb, (e) Sr vs. Pb, (f) Sr vs. Rb, (g) Sr vs. Ba. (concentrations en ppm et normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

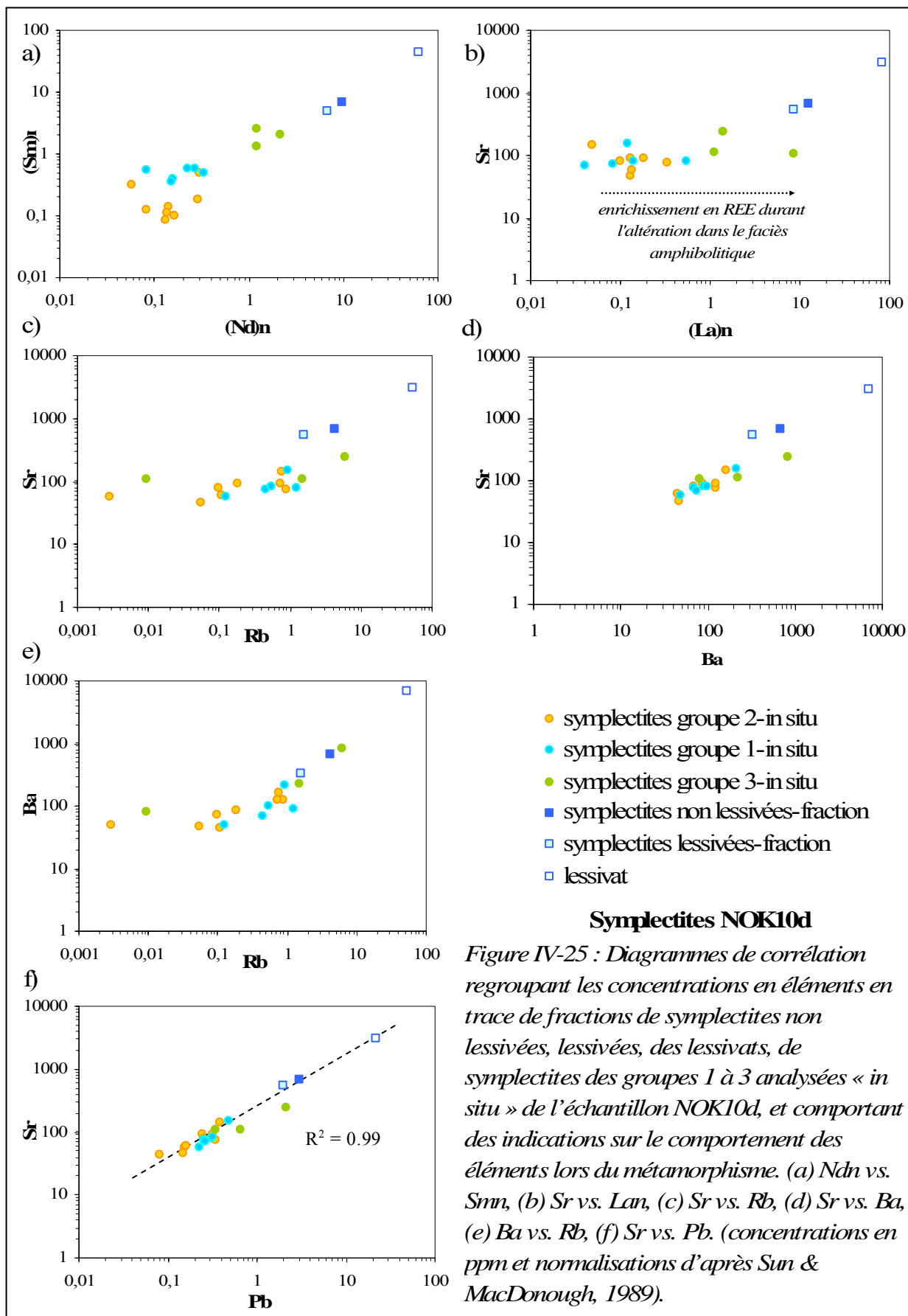
Figure IV-24



analysées et donc de la variation de composition de la zone étudiée au cours de l'ablation (Figure IV-24b ; Tableau IV-2f). Cependant au niveau de l'allure générale, trois types de spectres peuvent très schématiquement être distingués : en cloche (enrichi en MREE par rapport aux LREE et HREE, groupe 3), décroissants des LREE aux HREE (proche des spectres de symplectites en fraction, groupe 1), et des spectres irréguliers montrant un plateau au niveau des LREE et des HREE avec un enrichissement au niveau des MREE (groupe 2). La distinction entre ces trois groupes est assez bien visualisée sur la figure IV-25a fournissant l'évolution du Sm_n en fonction du Nd_n . La diversité des spectres observés ainsi que leur irrégularité est attribuée au fait que les spots (51 ou 77 μm selon les analyses) recouvraient plusieurs phases (plagioclases, omphacite et amphibole) en différentes proportions suivant l'avancement de l'altération. Les spectres en cloche (groupe 3) sont considérés comme les plus proches des spectres initiaux d'omphacites (i.e. Messiga et al., 1995 ; Xiao et al., 2001 ; Hermann, 2002) et les autres (groupes 1 et 2) comme des spectres intermédiaires entre ceux des omphacites pures et celui obtenu pour les symplectites en fraction qui moyennent correctement les concentrations dans les zones de symplectites. On note donc un fort enrichissement en LREE lors de l'altération dans le faciès amphibolitique des omphacites en symplectites. Cet enrichissement en LREE provient probablement d'une participation des épidotes dans le bilan réactionnel, comme cela a été remarqué pour les grenats.

La figure IV-24a (Tableau IV-1c) regroupe les spectres obtenus pour la fraction de symplectites après un lessivage en HCl 2.5N, et les pourcentages d'éléments lessivés peuvent être visualisés sur la figure IV-20 (Tableau IV-3a). La forme des spectres du lessivat et de la fraction lessivée est relativement similaire à celle de la fraction non lessivée. On note toutefois un lessivage plus important des HREEs par rapport aux LREEs qui est très bien illustré sur la figure IV-20. Le pourcentage de lessivage augmente graduellement du lanthane (35%) au lutétium (55%) et décrit un spectre inverse par rapport au spectre des

Figure IV-24 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de symplectites non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites. (b) spectres des concentrations en terres rares et Y d'une fraction de symplectites, et de symplectites des groupes 1 à 3 analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites. (c) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de symplectites non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace d'une fraction de symplectites, et de symplectites des groupes 1 à 3 analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

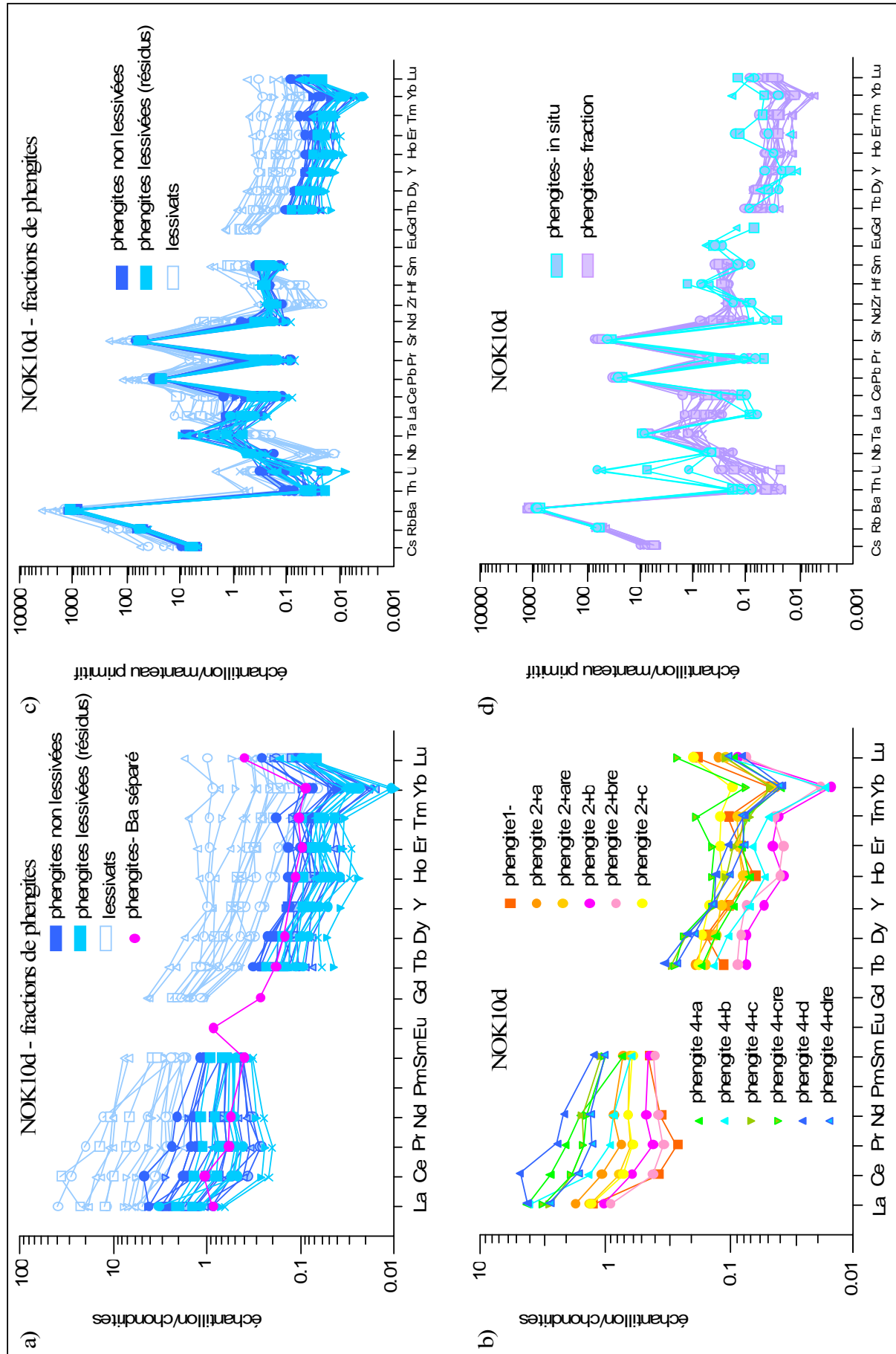


concentrations. Les LREEs sont incorporées préférentiellement par rapport aux HREEs dans les différentes phases minérales composant les symplectites car elles doivent correspondre à des substitutions isomorphes plus favorables. Ainsi elles forment des liaisons Ln-O plus stables que celles formées par les HREEs et sont donc moins sensibles au lessivage en HCl 2.5N que les HREEs. La variation de stabilité est graduelle dans ce cas et reflète alors la diminution progressive des rayons ioniques des REEs du La au Lu. Une autre possibilité pour expliquer le lessivage préférentiel des HREEs est qu'une des phases composant les symplectites serait lessivée préférentiellement par rapport aux autres, biaisant ainsi le bilan en REEs. Dans ce cas, la phase lessivée devrait être enrichie en HREEs par rapport aux autres phases. Des minéraux présents dans ce type de roches et présentant un fort enrichissement en HREEs par rapport aux LREEs sont les grenats (Griffin & Brueckner, 1985 ; Amato et al., 1999 ; Luais et al., 2001 ; Xiao et al., 2001 ; Spandler et al., 2003), les zircons (Hermann, 2002 ; Hermann & Rubatto, 2003 ; Spandler et al., 2003), les sphènes (Spandler et al., 2003), les apatites dans certains cas (Spandler et al., 2003), les amphiboles peuvent également être enrichies en HREE par rapport aux LREEs dans les roches métamorphiques (Spandler et al., 2003). Parmi ces minéraux, les amphiboles sont les meilleurs candidats, car les autres minéraux n'ont soit pas été décrits dans les symplectites, ou bien auraient été lessivés préférentiellement en HCl (apatites ; De Wolf et al., 1996).

IV.3.b Les LILEs

Pour les LILEs, on observe majoritairement un léger enrichissement dans les zones les plus altérées (symplectites en fraction et groupe 1) par rapport à celles moins altérées (groupes 2 et 3 ; Figure IV-24d ; Tableau IV-1c et IV-2f). Les concentrations dans les zones les plus altérées sont de : $100 < \text{Sr ppm} < 670$, $0.01 < \text{Rb ppm} < 4.3$, $80 < \text{Ba ppm} < 680$ et en $0.6 < \text{Pb ppm} < 3$. Dans les zones les moins altérées, les concentrations varient de : $43 < \text{Sr ppm} < 151$, $0.01 < \text{Rb ppm} < 1.2$, $45 < \text{Ba ppm} < 212$, $0.1 < \text{Pb ppm} < 0.5$. Les corrélations entre ces différents éléments sont présentées dans les figures IV-25c à f.

Après un lessivage en HCl effectué sur la fraction de symplectite analysée, on observe un fractionnement très important entre les différents LILEs (Figure IV-24c ; Tableau IV-1c). Le lessivage est maximal pour le Rb avec plus de 65% de Rb lessivé, et moindre pour le Sr avec environ 20% de Sr lessivé (Figure IV-20 ; Tableau IV-3a). Cette progression dans le lessivage suit la loi de substitution isomorphe qui prédit une plus forte stabilité du Sr de charge égale au



Ca et de rayon ionique proche, et une stabilité de moins en moins importante pour les éléments de charges différentes et de rayons ioniques plus grands.

IV.4 Les phengites

Huit fractions de phengites séparées selon des critères de densité, taille de grain et magnétisme (cf. annexe 1) ont été analysées à l'ICP-MS par voie liquide et ont subi des lessivages en HCl 2.5N. Quatre fractions ont été dupliquées (notées « re ») et ont subi les mêmes expériences de lessivage. Des phengites ont également été analysées en mode ponctuel, mais les concentrations obtenues pour les REEs ne sont pas exploitables car souvent sous la limite de détection de l'appareil.

IV.4.a Les terres rares

La figure IV-26b (Tableau IV-1d) présente les spectres des terres rares normalisés aux chondrites pour différentes fractions de phengite analysées. Suite à la discussion de la partie §III.5.a, les concentrations calculées en Gd pour les fractions de phengite non lessivées et les fractions lessivées ont été éliminées. Les concentrations en Gd des lessivats ont été conservées car, du fait de la plus forte concentration en REE des lessivats (entre 0.6 et 9.3 ppm contre moins de 1 ppm dans les minéraux ; Figure IV-26a ; Tableau IV-1d), les interférences d'hydroxydes de baryum sur la masse 157 du Gd sont moins importantes. Les concentrations en HREEs sont représentées également mais seront considérées avec beaucoup de réserve étant donné la très faible quantité de HREE présente dans les phengites.

Figure IV-26 (page de gauche) : (a) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de phengites non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10d, et d'une fraction de phengite de l'échantillon NOK10d ayant subi une séparation spécifique du baryum normalisés aux chondrites. (b) spectres des concentrations en terres rares et Y de fractions de phengites non lessivées de l'échantillon NOK10d normalisés aux chondrites différenciés pour chaque fraction analysée (c) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de phengites non lessivées, lessivées et des lessivats de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (d) spectres étendus des concentrations en éléments en trace de fractions de phengites, et de phengites analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d normalisés au manteau primitif. (normalisations d'après Sun & MacDonough, 1989).

Les concentrations obtenues entre les différentes fractions dupliquées sont très reproductibles, exceptée pour les fractions 4+d et 4+dre (Figure IV-26, voir aussi en annexe 1). Les différences observées entre ces deux fractions dupliquées peuvent traduire une pollution d'une des deux fraction au cours des analyses, ou traduire l'hétérogénéité des phengites au sein d'une même fraction.

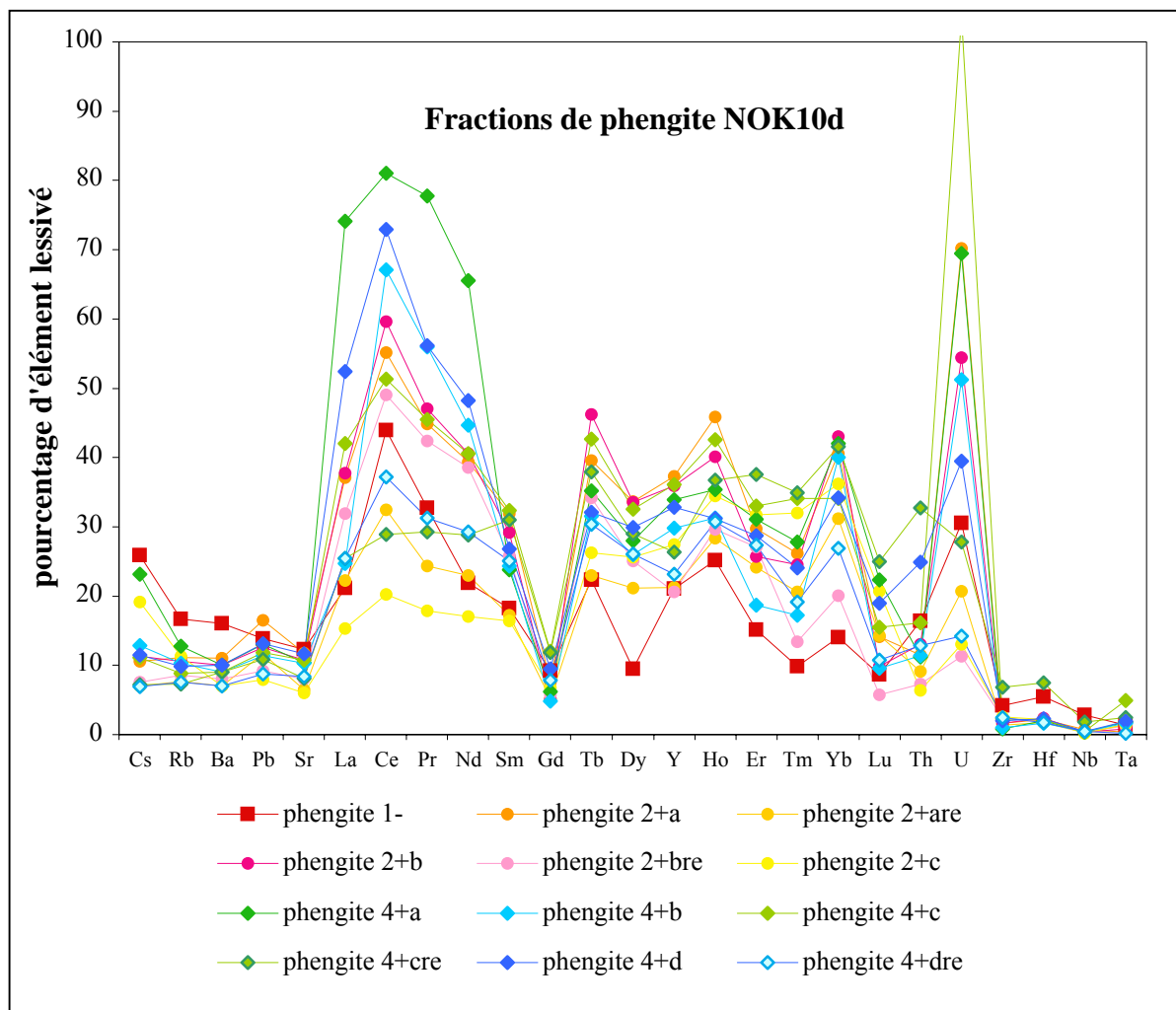


Figure IV-27 : Graphique présentant les pourcentages d'éléments en trace lessivés après un lessivage de 30 min à chaud en HCl 2.5N de douze fractions de phengites de l'échantillon NOK10d.

Les phengites de l'échantillon NOK10d présentent un enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes ((La/Lu)_n entre 6 et 55 ; Tableau IV-1d) commun à tous les minéraux éclogitiques cristallisés à partir de plagioclases, tels que les épidotes. Dans cet échantillon, les différentes fractions de phengites présentent des spectres très similaires, seule une anomalie positive en Ce est à noter pour la fraction 4+d mais qui n'est pas reproduite sur la fraction dupliquée (Figure IV-26). Cette constatation est en accord avec les observations

qui ont été effectuées lors de l'étude pétrologique. En effet dans le chapitre 3, nous avons montré que dans l'échantillon NOK10d, la grande majorité des phengites avaient cristallisé selon une réaction minéralogique unique impliquant la déstabilisation des plagioclases granulitiques (Chap. 3, §III.3.c). Seules des phengites de très petite taille (dizaine de microns) présentes en inclusion au sein des grenats présentaient des caractéristiques légèrement différentes.

Les spectres obtenus pour les fractions non lessivées, lessivées et les lessivats sont très similaires avec cependant une concentration plus importante en REE pour les lessivats (Figure IV-26a). La figure IV-27 (Tableau IV-3b) présente le pourcentage d'élément lessivé lors de ces expériences. Sur cette figure, on constate que le lessivage en HCl entraîne parfois un lessivage de près de 80% des terres rares avec notamment un lessivage préférentiel des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes, ainsi qu'un pic de lessivage en cérium. De plus comparé aux LILEs qui sont localisées dans le même site cristallin, le lessivage des REEs est beaucoup plus efficace. Les mêmes observations avaient été faites pour les phengites de l'échantillon NOK10a. Ceci confirme donc que les terres rares présentes dans le site interfoliaire des phengites forment des liaisons avec l'oxygène moins fortes que celles formées par les LILEs.

IV.4.b Les LILEs

Les phengites sont les phases les plus riches en rubidium de la paragenèse éclogitique de l'échantillon NOK10d avec des concentrations entre 21 et 41 ppm obtenues in situ et sur fraction par analyse liquide. Elles sont très riches en Sr (entre 750 et 1400 ppm) et extrêmement riches en Ba (entre 5000 et 8700 ppm). Par contre elles contiennent relativement peu de plomb (entre 4 et 6 ppm ; Figures IV-26c et d ; Tableaux IV-1d et IV-2g).

Dans des diagrammes Sr vs. Rb, Ba et Pb et Ba vs. Rb (Figures IV-28a, c, e et g) on constate que les concentrations mesurées in situ pour ces éléments sont toujours légèrement inférieures à celles mesurées par voie liquide, mais se recouvrent si l'on considère la marge d'erreur de $\pm 5\%$ sur les concentrations mesurées. Toutefois, on observe une très bonne corrélation entre les différentes analyses dans un diagramme où sont reportés des rapports inter-éléments ($R^2 = 0.93$; Figure IV-28f).

Comme pour les phengites de l'échantillon NOK10a, les expériences de lessivages montrent qu'il n'y a pas de fractionnement entre le Rb, Ba et Sr lors des lessivages en HCl 2.5N,

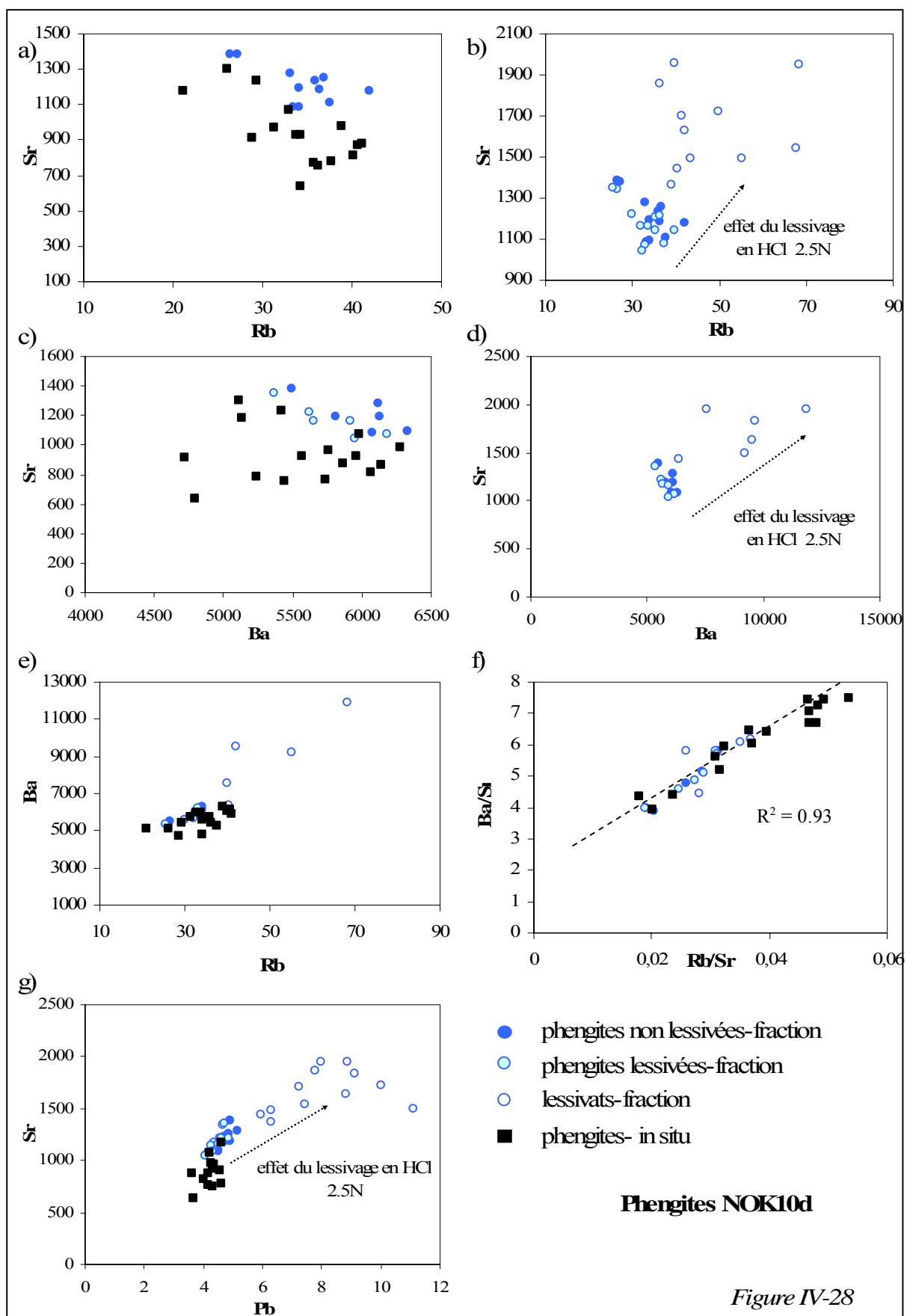


Figure IV-28

excepté pour la fraction 1- où le Rb et Ba sont lessivés préférentiellement par rapport au Sr (Figure IV-27 ; Tableau IV-3b). Cette observation signifie donc que tous ces éléments forment des liaisons avec l'oxygène dans le site interfoliaire des phengites de même intensité. L'effet de du lessivage en HCl 2.5N est représenté sur les figures IV-28b, d et e. Comme pour les phengites de l'échantillon NOK10a, le plomb est lessivé en plus grande proportion (Tableau IV-3b ; Figures IV-27 et 28g), ainsi que le césium (Figure IV-27 ; Tableau IV-3b).

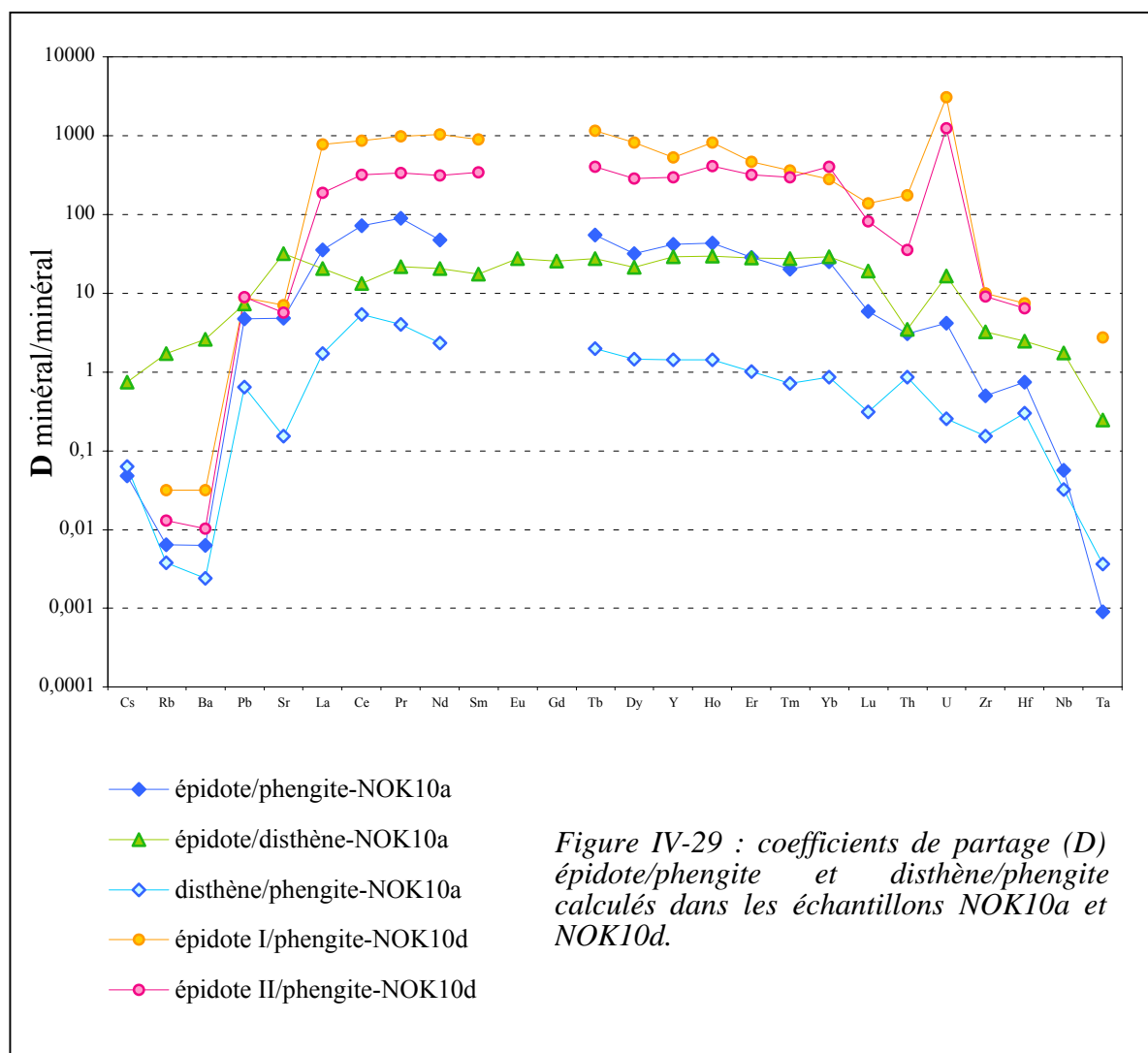
V Bilan des observations

V.1 Le flux des éléments durant l'éclogitisation et l'altération amphibolitique

A l'échelle de nos échantillons, la comparaison entre leur composition et celle d'autres éclogites et granulites de la nappe de Lindås nous a informé sur le fait qu'ils n'avaient pas subi d'enrichissement ou d'appauvrissement en éléments en trace durant le métamorphisme Calédonien, excepté un probable enrichissement en baryum de l'échantillon NOK10d.

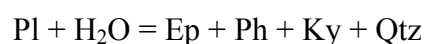
Lors de l'étude pétrologique, nous avons montré que les réactions se faisaient in situ (à l'échelle du minéral granulitique déstabilisé) et qu'il n'y avait pas de délocalisation particulière des éléments d'un site textural vers un autre, ni de réhomogénéisation à l'échelle de l'échantillon. Seuls, dans l'échantillon NOK10a, des éléments en excès issus des réactions minéralogiques d'éclogitisation sont délocalisés par les fluides et précipitent dans des zones protégées de l'échantillon (lentilles de quartz à phengite). L'étude des éléments en trace nous a montré que de la même façon, la composition en éléments en trace des minéraux éclogitiques était fortement dépendante de la nature des minéraux précurseurs (notion de sous-équilibres locaux et de microdomaines ; e.g. Messiga et al., 1995 ; Sassi et al., 2000 ; Zack et al., 2002a). Par exemple, dans l'échantillon NOK10a, les épidotes de la foliation et les épidotes des coronites présentent des spectres des concentrations en REE normalisées aux chondrites différents car elles sont issues de la déstabilisation de minéraux distincts (plagioclase dans le premier cas et diopside dans le second). Ainsi, les épidotes de la foliation sont caractérisées par une anomalie positive en Pb car les plagioclases sont très concentrés en

Figure IV-28 (page de gauche) : Diagrammes de corrélation regroupant les concentrations en éléments en trace de fractions de phengites non lessivées, lessivées, des lessivats, de phengites analysées « in situ » de l'échantillon NOK10d, et comportant des indications sur le comportement des éléments lors des expériences de lessivage. (a)-(b) Sr vs. Rb, (c)-(d) Sr vs. Ba, (e) Ba vs. Rb ; (f) Ba/Sr vs. Rb/Sr, (g) Sr vs. Pb.



Pb, et les épidotes des coronites possèdent une anomalie négative en Pb car les pyroxènes précurseurs sont appauvris en Pb. De même la diversité des spectres des fractions de phengites de l'échantillon NOK10a, traduit la grande variété de sites texturaux dans lesquels ces phengites sont localisées. Ainsi les phengites qui sont localisées en bordure des grenats présentent des concentrations en HREEs plus élevées que les phengites présentes dans d'autres sites texturaux. Ceci, en raison de la participation des grenats granulitiques dans la réaction de cristallisation de ces phengites (Chap. 3, §II.3.c). De même, les phengites présentes dans les lentilles de quartz qui ont cristallisé à partir de la précipitation d'éléments lessivés par les fluides par ailleurs sont caractérisées par une anomalie positive en Ce qui traduit le caractère très oxydant du fluide éclogitisant (Boundy et al., 2002). De telles distinctions ne sont pas observées entre les différentes fractions de phengite analysées dans l'échantillon NOK10d, car, dans cet échantillon, toutes les phengites ont cristallisé selon la même réaction minéralogique (Chap. 3, §III.3.c).

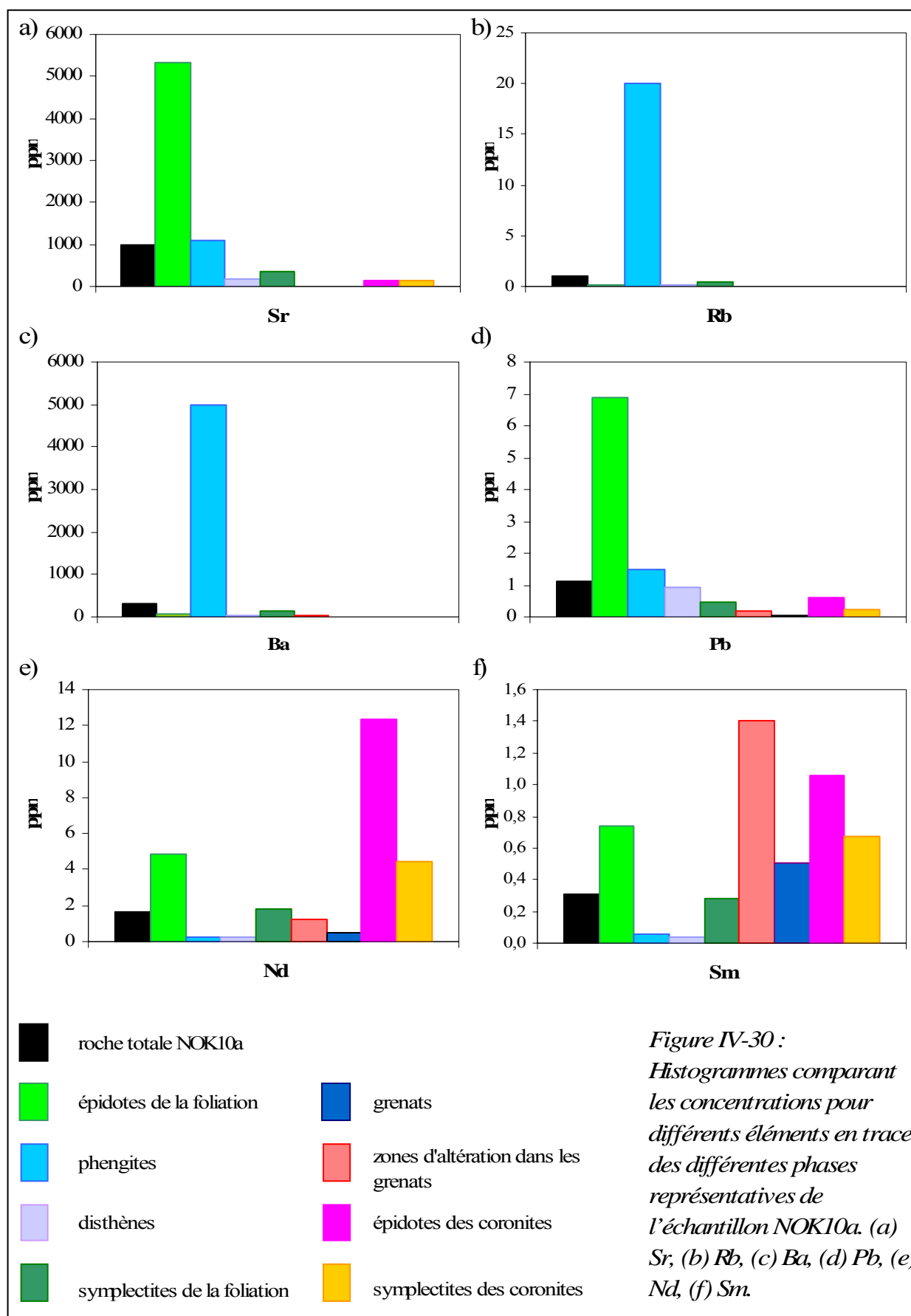
Nous constatons ainsi, que dans les deux échantillons, les phases minérales ayant cristallisé à partir de plagioclases ont des formes de spectre très similaires (épidote, disthène et phengites), et sont caractérisées par une anomalie positive en Eu importante dans l'échantillon NOK10a ($(Eu_n/Eu^*) = 7.5$ dans les épidotes et 5.4 dans les disthènes, l'euporium n'a pas été mesuré dans les phengites, cf. discussion §III.5.a). Nous avons calculé les coefficients de partages épidote/disthène, épidote/phengite et disthène/phengite dans les deux échantillons pour la réaction minéralogique :



Les coefficients de partage épidote/disthène/phengite dans l'échantillon NOK10a ont été calculés à partir de la fraction de phengite 4-a considérée comme représentative des phengites qui ont cristallisé en équilibre avec les épidotes et les disthènes à partir de la déstabilisation des plagioclases. Dans l'échantillon NOK10d, les coefficients de partage épidote/phengite ont été calculés à partir de la fraction de phengites 4+c pour les deux types d'épidotes définis (§IV.2).

Les résultats sont présentés dans la figure IV-29 (Tableau IV-4). En ce qui concerne les terres rares, les épidotes concentrent fortement ces éléments par rapport aux phengites et aux disthènes (concentration 10 à 1000 fois supérieure). Il n'y a pas de fractionnement de ces éléments entre les disthènes et les épidotes, par contre les épidotes et les disthènes concentrent légèrement plus les terres rares légères que les phengites dans l'échantillon NOK10a. Les épidotes vont également concentrer le Pb et le Sr (concentrations environ 10 fois supérieures), par contre, ce sont les phengites qui concentrent majoritairement le Rb et le Ba (concentration 20 à 200 fois supérieure).

On constate donc que lors du métamorphisme éclogitique, la signature en éléments en trace des différentes phases minérales reflète les réactions minéralogiques qui ont lieu in situ (à l'échelle du minéral granulitique qui est déstabilisé). C'est-à-dire que la composition des minéraux éclogitiques est contrôlée localement par la composition de microdomaines (ou microsites) au sein desquels les minéraux ont cristallisé. Ce phénomène avait été mis en évidence par exemple par Sassi et al. (2000) lors de l'étude à la microsonde ionique de la répartition des éléments en trace au sein d'éclogites du Dabie Shan. Ces auteurs avaient démontré que la composition d'amphiboles secondaires était fonction du minéral éclogitique à partir duquel elles avaient cristallisé (dans leur cas grenat ou clinopyroxène ; voir aussi Messiga et al., 1995). Par conséquent, dans nos échantillons, la circulation de fluides et la déformation n'ont pas entraîné de réhomogénéisation des compositions d'une espèce minérale



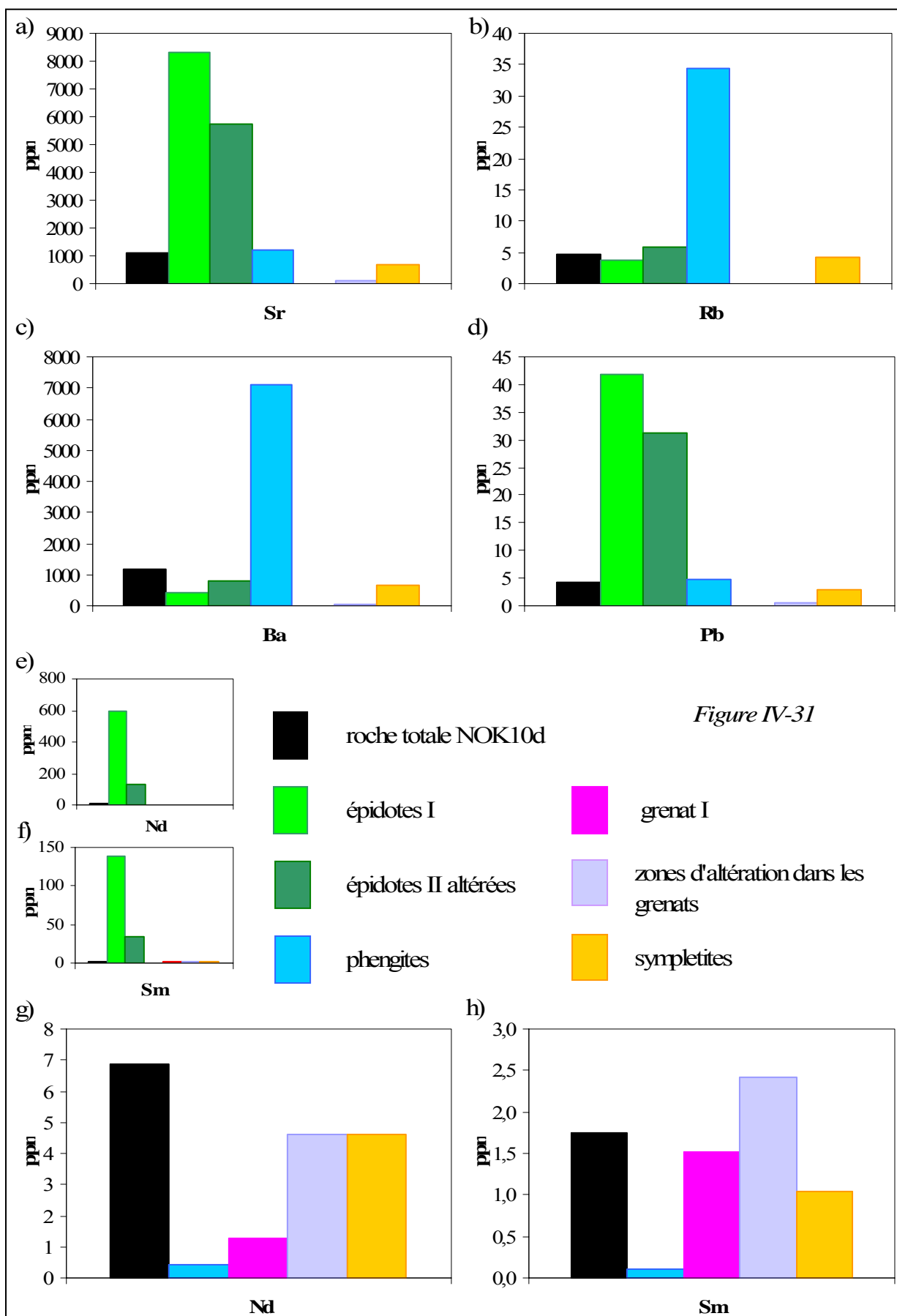
donnée à l'échelle de l'échantillon durant le métamorphisme éclogitique. Par contre, l'étude des phases d'altération du faciès amphibolitique (symplectites et zones d'altération dans les grenats) montre qu'elles sont généralement enrichies en LILEs (particulièrement en Pb et Sr) et parfois REEs par rapport aux minéraux éclogitiques précurseurs (Figures IV-30a à f et IV-31a à g). La source de ces éléments doit vraisemblablement être la déstabilisation des épidotes. En effet, on observe un appauvrissement important en REEs, Sr et Pb des épidotes altérées de l'échantillon NOK10d (Figures IV-31a, d, e et f). Le Rb et Ba proviennent vraisemblablement de la déstabilisation des phengites durant l'altération amphibolitique, mais cette contribution est moins importante. Par conséquent, lors de l'amphibolitisation, la mobilité des éléments à l'échelle de l'échantillon est plus importante que durant l'éclogitisation car des éléments concentrés dans certains sites texturaux au moment de l'éclogitisation (zones à épidote et phengite) sont délocalisés vers d'autres sites texturaux (zones à grenat et omphacite). Le fluide qui circule lors de l'amphibolitisation a très certainement joué le rôle de vecteur pour le transport de ces éléments à l'échelle de l'échantillon.

V.2 Localisation du Rb, Sr, Sm et Nd dans les assemblages

Lors des discussions sur les déséquilibres isotopiques, un facteur important contrôlant les processus de rééquilibrages isotopiques était l'existence de phases minérales pouvant jouer le rôle de réservoir infini, c'est-à-dire des minéraux riches en Sr pour le système Rb/Sr et riches en Nd pour le système Sm/Nd avec lesquels les phases présentant les plus forts déséquilibres isotopiques peuvent échanger ces éléments afin de rétablir l'équilibre isotopique (e.g. Jenkin et al., 1995 ; Chap.1 §II.2.e).

Pour le système Rb/Sr, la phase minérale qui concentre le Sr de façon majoritaire est l'épidote (Figures IV-30a et IV-31a). Pratiquement tout le Sr des deux roches totales est contenu dans les épidotes, et une petite partie seulement dans les cristaux de phengites. Le Rb est pratiquement intégralement contenu dans les phengites (Figures IV-30a et IV-31a), qui seront par conséquent les minéraux susceptibles de présenter le plus fort déséquilibre isotopique.

Pour le système Sm/Nd, les épidotes encore une fois sont les minéraux qui concentrent le plus ces éléments (Figures IV-30e et f et IV-31e et f), puis viennent les phases de l'altération amphibolitique, ce qui est logique étant donné qu'elles héritent des REEs des épidotes déstabilisées, puis se trouvent les grenats (Figures IV-30e et f et IV-31g et h).



Plusieurs auteurs avaient déjà souligné l'importance du rôle des épidotes dans le fractionnement des REEs et du Sr dans les éclogites (e.g. Nagasaki & Enami, 1998 ; Sassi et al., 2000 ; Hermann, 2002 ; Spandler et al., 2003 ; Enami et al., 2004). Les épidotes apparaissent donc comme les minéraux critiques lors des processus de rééquilibrage isotopique par diffusion volumique et intergranulaire pour les deux systèmes géochronologiques étudiés et ce pour les deux échantillons décrits.

V.3 Conclusions sur les expériences de lessivage

Les résultats des expériences de lessivage nous ont permis de mettre en évidence différents phénomènes. Aucune des expériences de lessivage n'a clairement démontré le lessivage préférentiel de phases en inclusions par rapport au silicate hôte. Par contre les lessivages ont permis d'éliminer au moins en partie des phases d'altération englobées dans les fractions minérales purifiées. C'est le cas notamment pour les grenats des deux échantillons.

Une observation commune à toutes nos expériences, est que les spectres de concentration en REEs obtenus pour les lessivats sont toujours très similaires à ceux des silicates qui ont été lessivés. Ceci montre que lors des lessivages en HCl 2.5N à des températures supérieures à 100°C, les silicates sont en partie dissous. Ce phénomène avait déjà été discuté par De Wolf et al. (1996) pour le cas particulier des grenats. De plus, ces auteurs relevaient une dissolution variable des grenats en fonction de leur composition chimique. Ainsi les grenats plus riches en Fe et Mg (grenats type pyrope et almandin) semblaient plus résistants aux lessivages en HCl que les grenats riches en Ca (grenats de type grossulaire). Les grenats des deux échantillons que nous avons analysés sont de composition contrastée. Les grenats de l'échantillon NOK10a sont plus riches en Ca (Alm 30-40 Prp 45-52 Grs 18-20 ; Chap 3., §II.3.b) que ceux de l'échantillon NOK10d (Alm 48-49 Prp 34-37 Grs 14-12 ; Chap.3, §III.3.b). Cependant, les résultats obtenus à l'issue des lessivages en HCl 2.5N des grenats de ces deux échantillons ne semblent pas montrer un lessivage plus important des grenats de l'échantillon NOK10a (les REEs sont lessivées entre 20 et 30% selon les fractions ; Figure IV-6, Tableau IV-3a) que de ceux de l'échantillon NOK10a (entre 20 et 40% des REEs sont lessivées; Figure IV-20, Tableau IV-3a).

Figure IV-31 (page de gauche) : Histogrammes comparant les concentrations pour différents éléments en trace des différentes phases représentatives de l'échantillon NOK10d. (a) Sr, (b) Rb, (c) Ba, (d) Pb, (e)-(g) Nd, (f)-(h) Sm.

Ces expériences ont également révélé que, dans certains cas, le lessivage du réseau silicaté se fait sans fractionnement des éléments (tous les éléments sont lessivés en égale proportion), mais dans d'autres, un fractionnement des éléments est observé. Les fractionnements observés mettent en évidence la stabilité des liaisons ioniques formées avec l'oxygène pour les éléments en trace et nous informent sur la mobilité des éléments. Ainsi les HFSE sont systématiquement les éléments les moins sensibles au lessivage, ce qui est corrélé à leur relative immobilité lors des processus géologiques mettant en jeu des fluides (e.g Becker et al., 2000). De même les LILEs et parfois les LREEs sont lessivés en plus grande quantité que les autres éléments, ce qui est également corrélé à leur plus grande mobilité dans les processus géologiques (e.g. Downes et al., 1989 ; Bernard-Griffiths et al., 1991 ; Condie & Sinha, 1996 ; Sorensen et al., 1997 ; Becker et al., 2000 ; Zack et al., 2001 ; Alirezai & Cameron, 2002). Cependant les observations sont variables selon les minéraux et apportent ainsi des informations sur les modes de substitution dans les réseaux cristallins.

Des lessivages comparables aux lessivages effectués ici sont fréquemment appliqués avant des analyses géochimiques et géochronologiques en vue d'éliminer des traces d'altération superficielle ou des minéraux présents en inclusion au sein des minéraux étudiés. Les fractionnements entre les éléments observés pour certains minéraux peuvent être critiques lors d'analyses géochronologiques. Par exemple un fractionnement entre le Sm et le Nd ou entre le Rb et le Sr va biaiser les rapports isotopiques $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ et conduire à l'obtention d'âges isochrones incorrects. En ce qui concerne les minéraux les plus importants pour les datations Sm/Nd et Rb/Sr (grenats et phengites), aucun fractionnement entre les REEs dans les grenats d'une part et entre le Rb et le Sr dans les phengites d'autre part n'a été observé. Ces lessivages acides n'affecteront donc pas les données isotopiques. Ceci avait déjà été démontré dans le cas des grenats (Zhou & Hensen, 1995 ; De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003). Par contre pour les grenats, un fort fractionnement entre le Rb et le Sr a été démontré, de même pour les épidotes, disthènes et fractions de symplectite. Les lessivages sont donc déconseillés pour ces minéraux si des datations Rb/Sr veulent être effectuées. Se pose alors le problème du risque d'analyser des mélanges de minéraux si des inclusions pré-existantes sont présentes au sein de leurs réseaux cristallins. De la même façon, Scherer et al. (2000) avaient mis en garde par rapport à l'application de tels lessivages dans le cadre des datations Lu/Hf sur grenats car un fractionnement important entre ces éléments était observé au cours des lessivages. Nos résultats confirment cette observation, en effet nous

observons systématiquement un lessivage plus important du Lu par rapport au Hf dans tous les minéraux étudiés (Figures IV-6, 10, 16, 20, et 27).

*C*hapitre 5 :

*Résultats des études
géochronologiques Rb/Sr, Ar/Ar et
Sm/Nd*

I	Introduction	239
II	Géochronologie Rb/Sr	239
II.1	Introduction.....	239
II.2	Description des résultats.....	241
II.2.a	NOK10a	241
	Validité des résultats	241
	Calcul des âges isochrones	243
	Discussion concernant la signification des différents groupes de phengites.....	247
II.2.b	NOK10d	248
	Validité des résultats	248
	Calcul des âges.....	251
	Comparaison avec les résultats obtenus pour l'échantillon NOK10a	251
II.3	Bilan des observations	252
III	Géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	253
III.1	Introduction.....	253
III.2	Description des résultats.....	253
III.2.a	NOK10a	253
	Description des mesures.....	253
	Âges obtenus	255
	Discussion des résultats.....	256
III.2.b	NOK10d	256
	Description des mesures.....	256
	Âges obtenus	256
	Discussion des résultats.....	258
III.3	Discussion des résultats.....	258
III.4	Bilan des observations	259
IV	Géochronologie Sm/Nd	259
IV.1	Introduction.....	259
IV.2	Description des résultats.....	260
IV.2.a	NOK10a	260
IV.2.b	NOK10d	263
IV.3	Bilan des observations	264

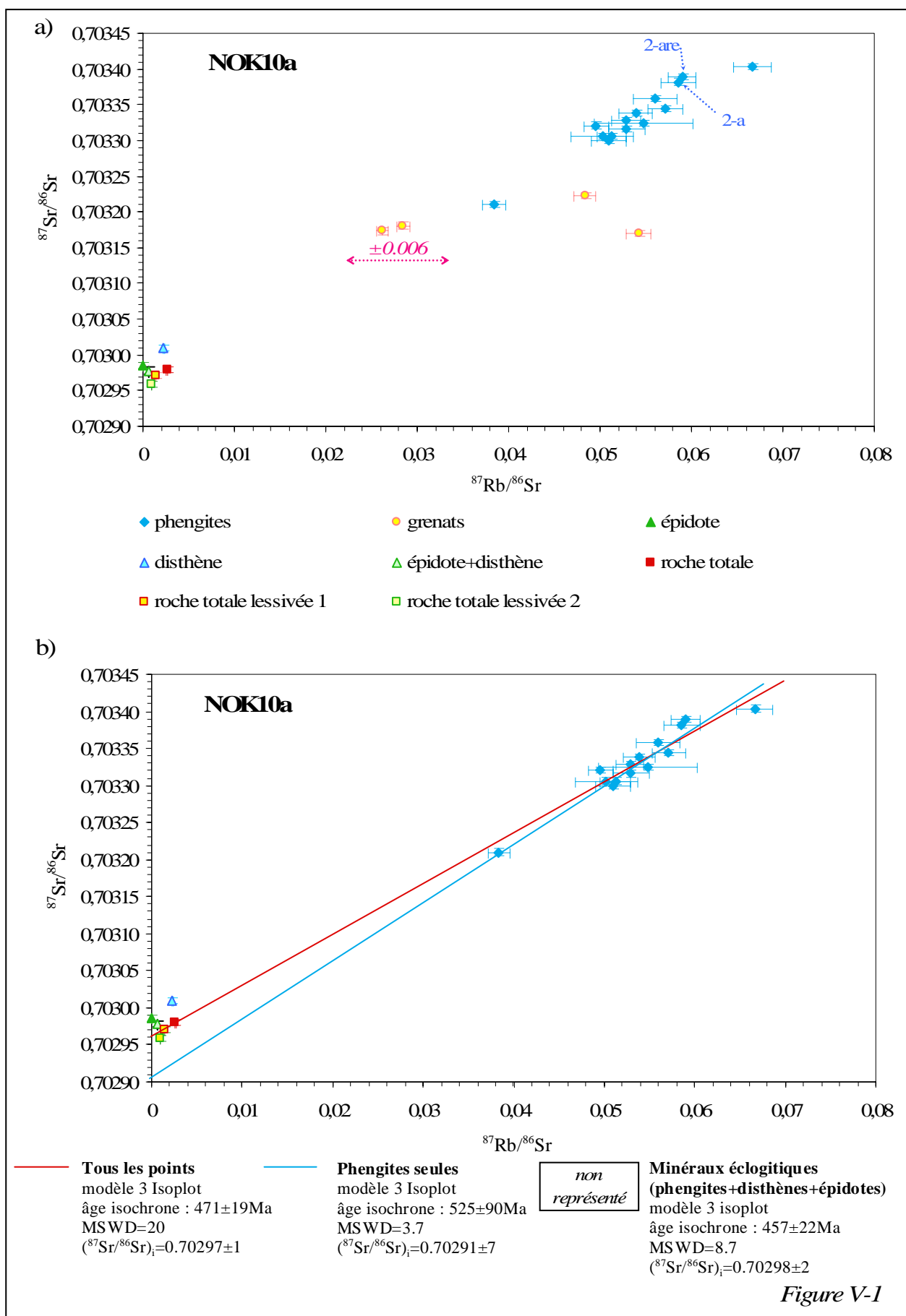
I Introduction

Cette partie regroupe l'ensemble des résultats des analyses isotopiques Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd effectuées sur les deux échantillons NOK10a et NOK10d. Les résultats sont simplement décrits, et les observations les plus importantes pour contraindre le comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd sont mises en évidence. L'interprétation des données géochronologiques sera développée dans le dernier chapitre de cette thèse.

II Géochronologie Rb/Sr

II.1 Introduction

La stratégie de datation employée qui a été décrite dans le chapitre 1 (§IV) consistait à analyser un grand nombre de fractions de phengites séparées selon des critères de taille de grain, de densité et de magnétisme. Cette approche a pour but de tenter d'obtenir des isochrones internes au sein des populations de phengite analysées et ainsi de comparer les données de ces isochrones aux données isotopiques obtenues pour les autres phases minérales de la roche. Comme cela a été discuté dans le chapitre 1 (§II.2.c), tenter d'obtenir des isochrones à partir de différentes fractions d'une phase minérale unique présente certains avantages. En particulier, une telle approche peut permettre d'obtenir un âge qui peut être directement interprété comme l'âge correspondant à la température de fermeture du système isotopique considéré pour la phase minérale analysée. Une condition incontournable afin d'obtenir un tel résultat suppose que les minéraux analysés soient à l'équilibre isotopique au moment de leur cristallisation. Lors de l'analyse pétrologique des phengites de l'échantillon NOK10a il a été démontré que celles-ci présentaient des caractéristiques légèrement différentes en fonction du site textural dans lequel elles avaient cristallisé (Chap. 3, §II.3.c). Cette observation a également été confirmée lors de l'analyse de la composition en terres rares de ces mêmes populations phengites (Chap. 4, §III.5.a). Bien qu'il soit actuellement possible de mesurer des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in situ sur des minéraux riches en Sr (par exemple dans les feldspaths potassiques à l'aide d'une MC-ICP-MS couplée à un système d'ablation laser ; e.g. Davidson et al., 2001) ; il n'est malheureusement pas possible d'effectuer des datations Rb/Sr



par voie ponctuelle. Ainsi, par la réalisation de la séparation d'un grand nombre de fractions de phengites, nous espérons pouvoir distinguer isotopiquement ces différentes populations. Le détail de la procédure de séparation et le nom des fractions associées, ainsi que la procédure analytique employée sont donnés dans l'annexe 1 (§ I.1.b ; remarque : les fractions de phengites analysées ici correspondent à celles préalablement analysées à l'ICP-MS pour obtenir leur concentrations en éléments en trace).

II.2 Description des résultats

II.2.a NOK10a

Validité des résultats

Pour l'échantillon NOK10a, 13 fractions de phengite ont fait l'objet d'analyses isotopiques Rb/Sr, et une fraction a été dupliquée (notées « re »). En plus des phengites, quatre fractions de grenat, une fraction d'épidote, une fraction de disthène, une fraction mixte d'épidote et de disthène, et la roche totale non lessivée, lessivée une fois (HCl 2.5N) et lessivée deux fois (HCl 2.5N et HCl6N) ont été analysées. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-1, et sont reportés sur la figure V-1a. Les tableaux de données relatifs à ce chapitre sont regroupés dans l'annexe 5.

Toutes les concentrations en Rb et Sr obtenues par dilution isotopique sont cohérentes avec les valeurs obtenues par ICPMS (Tableau IV-1d). Dans le chapitre relatif à la discussion des concentrations en éléments en trace des divers échantillons étudiés (Chap. 4), nous avons démontré que les concentrations obtenues pour ces différentes phases reflétaient effectivement la concentration des minéraux purs, exception faite des grenats pour lesquels le

Figure V-1 (page de gauche) : (a) Diagrammes isochrones Rb/Sr dans lesquels figurent les données analytiques obtenues pour des fractions de phengite, d'épidote, de grenat, de disthène et la roche totale non lessivée et lessivée de l'échantillon NOK10a. Sur cette figure, les positions d'une fraction de phengites et de son duplicata sont représentées. Une double flèche rouge montre l'effet d'une erreur de ± 0.01 ppm sur la concentration en Rb des grenats sur le calcul de leurs rapports isotopiques $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (erreur de ± 0.06). (b) Diagramme isochrone Rb/Sr où sont tracées les isochrones calculées pour l'échantillon NOK10a en considérant tous les points analytiques dans le calcul ou les phengites seules. L'isochrone résultant du calcul effectué sur les minéraux éclogitiques seuls n'est pas représentée. Cependant les résultats de ce calcul sont donnés dans la légende.

budget en Rb et Sr des fractions de grenats analysées inclut la participation non négligeable de phases d'altération (amphiboles sodi-calciques majoritairement) développées lors de la phase tardive du métamorphisme dans le faciès amphibolitique.

Dans le diagramme isochrone, les phases très riches en Sr et très pauvres en Rb (épidote et disthène, ainsi que la roche totale) ont des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ extrêmement bas, inférieurs à 0.005 (Figure V-1a ; Tableau V-1). Les phengites riches en Sr, et constituant les minéraux les plus riches en Rb de cette étude, présentent des rapports plus élevés entre 0.039 et 0.067 (Figure V-1a ; Tableau V-1). Enfin, les grenats moins riches en Sr et très pauvres en Rb présentent des rapports intermédiaires (entre 0.025 et 0.055 ; Figure V-1a ; Tableau V-1). Cependant, les rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ calculés pour les fractions de phengites de cet échantillon demeurent très faibles comparés à des valeurs de 70 qui ont été reportées pour des phengites dans la littérature (e.g. Paquette et al., 1989). Ceci s'explique par le fait que la quantité de Rb et Sr disponible au sein du système se trouve limitée par la nature même du protolithe (anorthositique et donc composé majoritairement de plagioclases), très riche en Sr (presque 1000 ppm) et très pauvre en Rb (moins de 1 ppm). Par conséquent, malgré le coefficient de partage des phengites extrêmement favorable à l'incorporation du Rb par rapport au Sr (Chap. 4, §V.1 et V.2), la concentration en Rb des phengites demeure très faible ($15 < \text{Rb ppm} < 22$) et la concentration en Sr beaucoup plus élevée ($700 < \text{Sr ppm} < 1200$).

Les analyses de la fraction de phengites 2-a et de son duplicata (fractions 2-a re) fournissent des rapports isotopiques reproductibles à la marge d'erreur près (Figure V-1a ; Tableau V-1). Ceci permet d'appuyer la qualité des mesures effectuées.

Dans le diagramme isochrone $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, l'ensemble des phases analysées définit une droite pouvant être assimilée à une isochrone, excepté les grenats qui sont disposés plus ou moins parallèlement à l'axe des abscisses et ne se reportent donc pas sur cette droite (Figure V-1a). Deux explications peuvent être proposées pour expliquer la répartition des fractions de grenat dans le diagramme isochrone. La première, de nature analytique, concerne l'incertitude sur des concentrations faibles mesurées qui aurait pu être sous-estimée. Les grenats contiennent peu de Sr, entre 2 et 5 ppm environ et encore moins de Rb, moins de 0.1 ppm. Lors du calcul du rapport isotopique $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ des fractions de grenat analysées, une erreur de faible envergure réalisée sur la concentration du Rb peut entraîner une forte variation du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (variation relativement forte par rapport à la gamme de rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ obtenus pour les différents minéraux constitutifs de cet échantillon : entre 0.07 au maximum pour les phengites et pratiquement 0 pour les épidotes). Par exemple, une variation de 0.01 ppm sur la concentration des grenats entraîne une variation de 0.006 sur le calcul du

rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. La même variation sur la concentration en Rb mesurée sur les fractions de phengite entraîne une variation de seulement 0.0001 sur le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ calculé. L'importance de cette variation est visualisée sur la figure V-1a où nous constatons que l'incertitude sur la concentration en Rb associée à de faibles concentrations à la fois en Rb et Sr pourrait expliquer la répartition des différentes fractions de grenat parallèlement à l'axe des abscisses dans le diagramme isochrone.

La seconde explication possible serait que le Rb et le Sr analysés au sein de ces fractions de grenat correspondraient plus spécifiquement à un mélange entre le Rb et le Sr des phases d'altération présentes dans les fractures des grenats et le Rb et Sr contenu au sein du réseau cristallin des grenats s.s.. Dans ce cas, les phases de l'altération amphibolitique se seraient comportées en système ouvert durant un temps relativement long, permettant ainsi le maintien de l'équilibre isotopique entre les différentes phases d'altération pendant un temps beaucoup plus long que les autres phases du système. Cependant pour expliquer que les différentes fractions de grenat présentent aujourd'hui des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ très proches associés à une large gamme de rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, il aurait fallu que du Sr soit échangé entre les différentes phases du système jusqu'à il y a très peu de temps, ce qui semble très peu probable. Par conséquent, pour lever toute ambiguïté sur la discussion des résultats isochrones, les analyses des grenats ne seront pas considérées dans la discussion.

Le résultat obtenu pour la roche totale lessivée (résidu après lessivage) montre que des phases riches en Rb et avec un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevé sont extraites lors de ce bain acide. En effet, les analyses correspondant aux roches totales lessivées possèdent des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus faibles que la roche totale non lessivée. Ces phases peuvent être les phases d'altération ou les éléments contenus dans les sites interfoliaires des phengites (cf. Chap. 4, §III.5.b), mais le contrôle sur ces lessivages est difficile sans analyse en éléments majeurs du lessivat.

Calcul des âges isochrones

Le calcul à partir d'une isochrone incluant l'ensemble des points, grenats exclus, utilisant le modèle 3 du programme Isoplot (Ludwig, 2001 ; les détails sont donnés dans l'annexe 1, §I.2.i), fournit un âge de 471 ± 19 Ma, et un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial de 0.70297 ± 1 (Figure V-1b). La dispersion des points autour de cette isochrone est grande comme le confirme le MSWD (« Mean Square of Weighted Deviates ») très élevé de 20. Le calcul de l'âge réalisé en incluant uniquement les phases minérales cristallisées lors de l'éclogitisation (phengite,

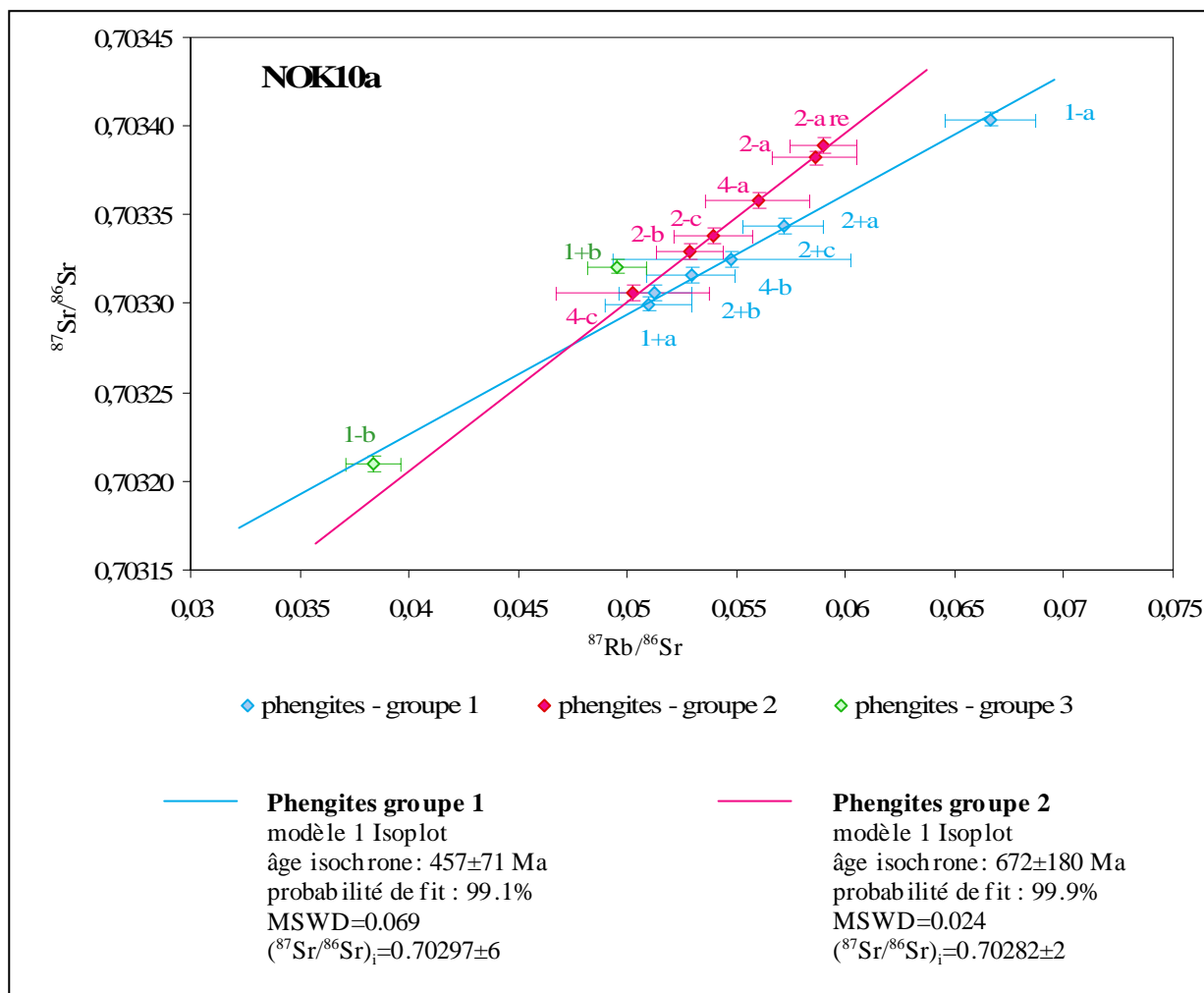
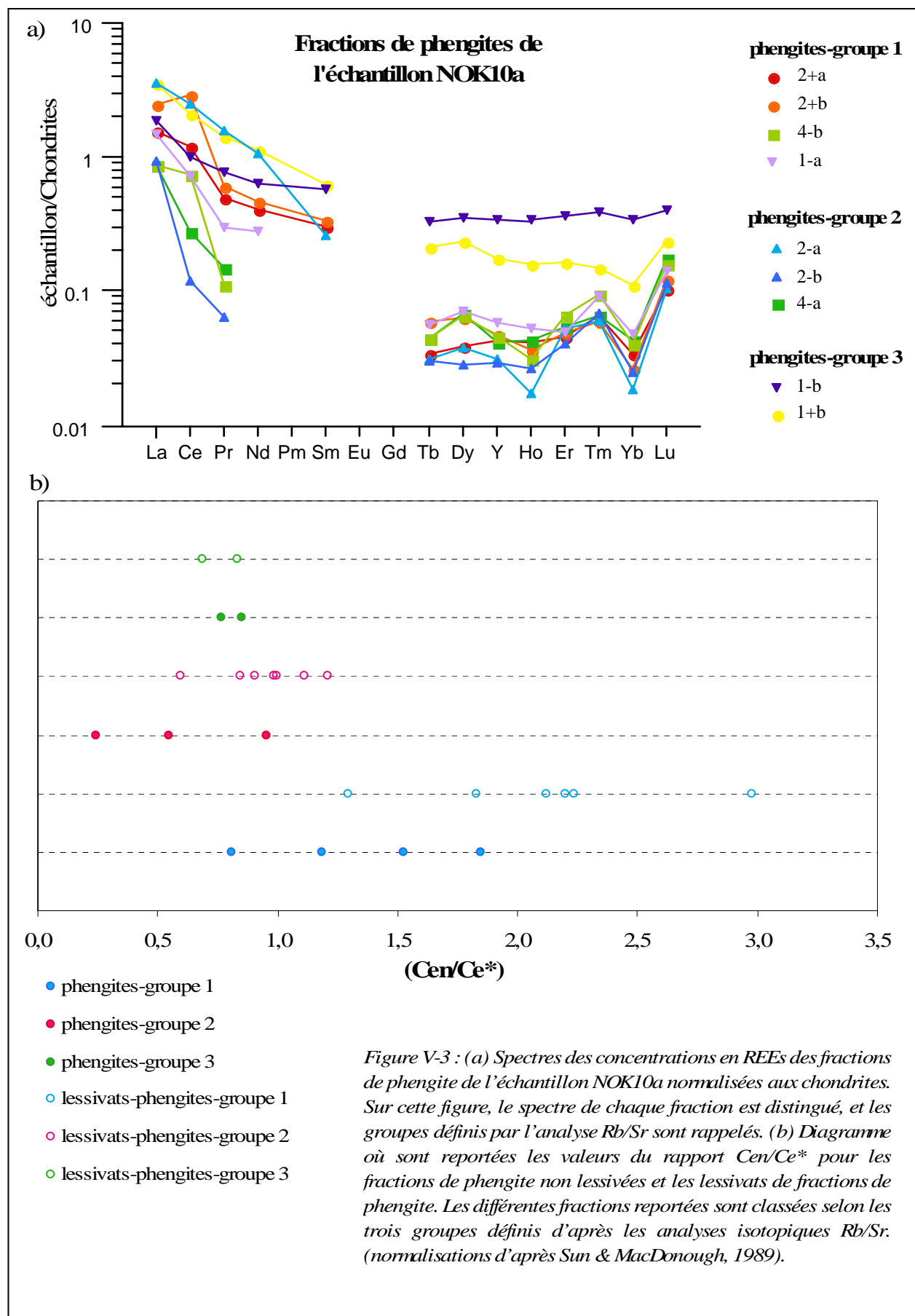


Figure V-2 : Diagramme isochrone Rb/Sr où ne sont figurés que les points analytiques des fractions de phengite de l'échantillon NOK10a avec le nom de chaque fraction en regard des points. Les isochrones définies par deux groupes de phengite sont représentées sur la figure.

disthène et épidote) indique une valeur légèrement plus jeune de 457 ± 22 Ma (MSWD = 8.7), avec une marge d'erreur sur l'âge qui recouvre celui obtenu précédemment, et avec un rapport initial à l'orogène de 0.70298 ± 2 . La forte dispersion des points soulignée par des MSWD élevés, témoigne de l'existence d'un déséquilibre isotopique entre les différentes phases éclogitiques analysées. Toutefois, la faible variation des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de l'ensemble des points analytiques reportés est également responsable de cette valeur de MSWD élevée. Si on procède au calcul de l'âge isochrone pour les fractions de phengite seules, l'âge obtenu est significativement plus vieux (525 ± 90 Ma), et défini avec une large erreur (± 90 Ma) malgré un MSWD plus bas (MSWD = 3.7). Ce phénomène pourrait s'expliquer par un important déséquilibre isotopique au sein des différentes fractions de phengites analysées.

En examinant dans le détail les analyses isotopiques des phengites, on peut distinguer deux groupes de fractions définissant deux isochrones qui sont très bien alignées avec un coefficient de probabilité de plus de 99% (Figure V-2). Les fractions 1-b et 1+b ne se reportent sur aucune de ces isochrones et sont par conséquent exclues du calcul de ces régressions.

Le premier groupe composé des fractions 2+a, 2+b, 2+c, 4-b, 1+a et 1-a fournit un âge de 457 ± 71 Ma avec un MSWD très bas de 0.069 calculé avec le modèle 1 du programme Isoplot. Le rapport initial calculé est de 0.70297 ± 6 (Figure V-2). Le deuxième groupe composé des fractions 2-a, 2-are, 2-b, 2-c, 4-a et 4-c indique un âge de 672 ± 180 Ma avec un MSWD également très bas de 0.024 et un rapport initial de 0.70282 ± 2 (Figure V-2). Les erreurs sur les âges restent importantes malgré des coefficients de probabilité de plus de 99%, car la régression est effectuée à partir de points ayant des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ très proches (variation de l'ordre de 0.002 sur l'axe $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ entre deux points adjacents, Tableau V-1). Cet effet est mis en évidence par des MSWD très bas caractéristiques d'une surestimation sur les erreurs analytiques. Par exemple pour les phengites du groupe 1, l'erreur calculée est plus faible malgré un coefficient de probabilité légèrement moins bon que pour les phengites du groupe 2. Ceci s'explique par l'existence du point (1-a) qui se caractérise par une valeur de son rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ bien distincte de l'ensemble des autres rapports. Ainsi, la différence entre les rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ des deux fractions qui encadrent les phengites du groupe 1 (fractions 1+a et 1-a) est de 0.0156 (Tableau V-1). Cette différence est deux fois plus importante que la variation entre les rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ des deux fractions qui encadrent les phengites du groupe 2 (fractions 4-c et 2-are, variation de 0.0084 ; Tableau V-1).



Discussion concernant la signification des différents groupes de phengites

Trois groupes de phengites sont distingués isotopiquement : le premier groupe correspond aux phengites qui s'alignent selon une isochrone fournissant un âge apparent de 457 ± 71 Ma (coefficient de probabilité de 99.1%) ; le deuxième groupe correspond à des phengites qui s'alignent selon une isochrone fournissant un âge apparent de 672 ± 180 Ma (coefficient de probabilité de 99.9%) ; et le troisième regroupe deux fractions de phengites qui ont été exclues du calcul des âges (Figure V-2).

Comme nous l'avons rappelé en début de ce chapitre, différents types de phengites ont été mis en évidence dans l'échantillon NOK10a sur la base de leurs caractéristiques texturales, en éléments majeurs et en éléments en trace. Lors de l'étude des concentrations en REEs dans les différentes fractions de phengites, nous avons mis en évidence trois groupes distincts de phengites (Chap. 4, §III.5.a) : des phengites présentant une anomalie positive en Ce qui correspondent probablement aux phengites qui ont cristallisé par précipitation d'éléments en excès lessivés par le fluide éclogitisant ; des phengites qui sont plus concentrées en HREEs et qui doivent correspondre aux phengites qui ont cristallisé en bordure des grenats suite à la déstabilisation conjointe de plagioclases et de grenats de la paragenèse granulitique ; les autres fractions de phengite ne présentant pas ces caractéristiques ont été interprétées comme correspondant aux phengites qui ont cristallisé avec les épidotes et les disthènes suite à la déstabilisation des plagioclases granulitiques.

Le rapprochement entre ces observations et les observations isotopiques, nous montre que les deux fractions de phengites qui ont été exclues des régressions correspondent aux phengites présentant les concentrations en HREEs les plus élevées, et par conséquent à des fractions concentrées en phengites qui ont cristallisé en bordure des grenats (Figure V-3a). Il est intéressant de noter toutefois que l'enrichissement en HREEs est plus important dans la fraction 1-b qui possède les rapports isotopiques $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ les plus bas de toutes les fractions de phengites analysées, par rapport à la fraction 1+b qui possède des rapports isotopiques plus proches des autres fractions de phengites (Figure V-2 et 3 ; Tableau V-1). Ces fractions composées de plusieurs milliers de grains ne doivent probablement pas être composées uniquement de grains de phengites ayant cristallisé en bordure de grenat, mais doivent correspondre à des mélanges entre les différents types de phengites et être plus ou moins concentrées en certains types de phengites. Ainsi, il apparaît que la fraction 1-b doit être plus concentrée en phengites ayant cristallisé en bordure de grenat que la fraction 1+b.

Afin de tester la signification des deux autres groupes de phengites distingués sur la base de leurs caractéristiques isotopiques Rb/Sr, nous avons reporté l'anomalie en Ce qui a été calculée sur les fractions de phengites non lessivées et sur les lessivats de différentes fractions en fonction des trois groupes de phengites distingués isotopiquement (Figure V-3b). Sur cette figure nous constatons une distinction claire entre les phengites du groupe 1 d'une part et les phengites des groupes 2 et 3 d'autre part, sur la base de l'anomalie en Ce calculée (Tableau IV-1d). Les phengites et les lessivats de phengites du groupe 1 présentent des rapports Ce_n/Ce^* plus élevée que celles des groupes 2 et 3. Lors de la discussion sur l'origine de l'anomalie en Ce dans le chapitre 4 (Chap. 4, §III.5.a), nous avons proposé que cette anomalie caractérise les phengites qui ont cristallisé dans les lentilles de quartz par précipitation d'éléments en excès transportés par les fluides. En effet, Boundy et al. (2002) ont démontré que le fluide éclogitisant était très oxydant. Cette caractéristique du fluide est favorable à l'oxydation du Ce (III) en Ce (IV), et permet d'expliquer les anomalies positives en Ce observées pour certaines fractions de phengites. Il semblerait donc que les fractions de phengites du groupe 1 soient concentrées en phengites ayant cristallisé dans les lentilles de quartz suite à la délocalisation d'éléments en excès par les fluides, et donc que les fractions de phengites du groupe 2 soient concentrées en phengites ayant cristallisé dans les zones à épidotes.

Des analyses complémentaires ont été effectuées sur les différentes fractions de phengites afin de valider ces hypothèses et sont présentées dans le chapitre 6.

II.2.b NOK10d

Validité des résultats

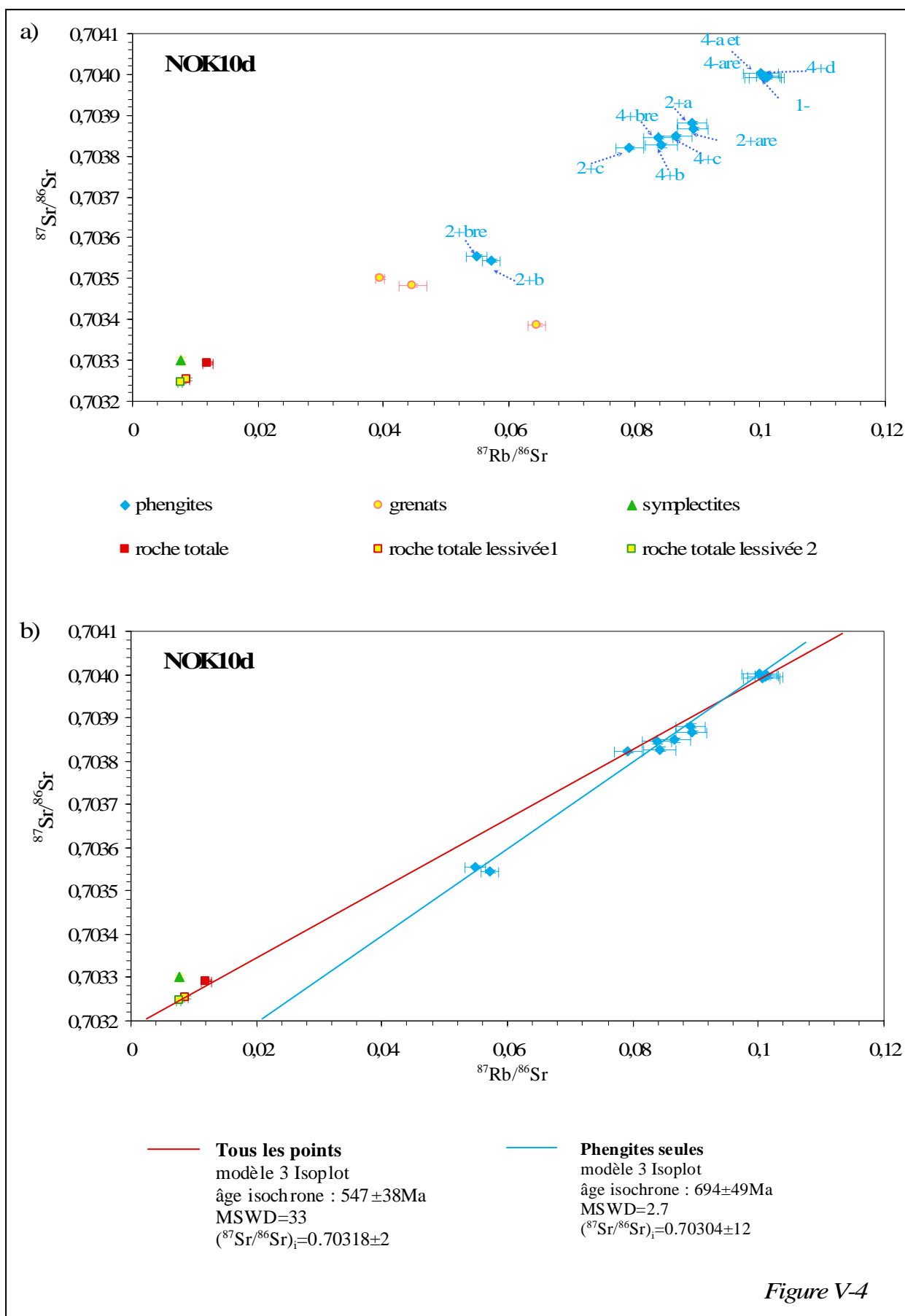
Pour l'échantillon NOK10d, huit fractions de phengites ont fait l'objet d'analyses isotopiques Rb/Sr, et quatre fractions ont été dupliquées (notées « re »). En plus des phengites, trois fractions de grenat, une fraction de symplectite, et trois attaques de roche totale, une fraction non lessivée, une fraction lessivée une fois (HCl 2.5N) et une fraction lessivée deux fois (HCl 2.5N et HCl6N) ont été analysées. Les épidotes n'ont pu être analysées car il était très difficile de les séparer des autres phases minérales lors du tri optique. De plus le disthène n'est pas présent dans la paragenèse de cet échantillon. Par conséquent les phengites représentent la seule phase éclogitique analysée au sein de cet échantillon étant donné que les grenats sont hérités de la paragenèse granulitique, et que les symplectites représentent des phases de

l'altération amphibolitique. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-2, et sont présentés sur la figure V-4.

Toutes les concentrations en Rb et Sr obtenues par dilution isotopique sont cohérentes avec les valeurs obtenues par ICPMS (Tableau IV-1d). Comme pour les grenats de NOK10a, les concentrations en Rb et Sr des grenats sont biaisées par la présence de phases d'altération amphibolitique (amphiboles sodi-calciques) présentes dans les fractures des grenats (Chap. 4, §IV.1.b). Les rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ des phengites de l'échantillon NOK10d sont légèrement plus élevés que ceux des phengites de l'échantillon NOK10a, car elles sont significativement plus riches en Rb (de 24 à 38 ppm pour les phengites de NOK10d, contre 16 à 22 ppm pour les phengites de NOK10a). Ceci s'explique par la nature du protolithe gabbroïque de cet échantillon, plus riche en Rb (presque 4 ppm pour moins de 1ppm pour l'échantillon NOK10a).

De même que pour les grenats de l'échantillon NOK10a, les grenats de l'échantillon NOK10d sont fortement dispersés dans le diagramme isochrone et présentent une disposition à peu près analogue à celle des grenats de l'échantillon NOK10a par rapport à l'ensemble des points analytiques. Cependant, pour cet échantillon, en plus de présenter une forte dispersion selon l'axe $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, les grenats sont également dispersés selon l'axe $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (variations en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.00012 pour les grenats de l'échantillon NOK10d et variation de 0.000055 pour les grenats de l'échantillon NOK10a). Les mêmes explications données pour NOK10a peuvent être appliquées ici pour expliquer la dispersion selon l'axe $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, et par conséquent, les analyses des grenats ne seront pas considérées dans la discussion.

Une autre caractéristique commune avec l'échantillon NOK10a provient des résultats obtenus sur les lessivages de la roche totale qui indiquent que des phases riches en Rb possédant un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevé sont lessivées de façon privilégiées. En effet, les roches totales lessivées ont un rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus faible que la roche totale non lessivée. Ces phases peuvent être les phases d'altération ou les phengites, mais comme cela a été évoqué précédemment pour l'échantillon NOK10a, nous ne possédons pas de contrôle direct sur la nature des phases lessivées.



Calcul des âges

Le calcul de l'âge isochrone a été réalisé en utilisant le modèle 3 du programme Isoplot. Celui-ci est particulièrement adapté ici car les différentes phases considérées n'ont pas cristallisé durant le même événement métamorphique, et par conséquent, il y a peu de chance pour que leur rapport initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ soit similaire (cf. discussion annexe 1, §I.2.i). Le calcul de l'âge effectué en intégrant l'ensemble des points analytiques, grenats exclus, donne un âge de 547 ± 38 Ma pour un MSWD grand de 33, et un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial de 0.70318 ± 2 (Figure V-4b). La forte dispersion des points révélée par un MSWD élevé, témoigne d'un fort déséquilibre isotopique entre les différentes phases analysées. Si on effectue le calcul de l'âge isochrone sur les fractions de phengites seules (coefficient de probabilité de seulement de 0.3%), l'âge obtenu est de 694 ± 49 Ma, avec un MSWD de 2.7, et un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial de 0.70304 ± 12 (Figure 4b). Cependant l'alignement des points n'est pas parfait (mauvais coefficient de probabilité) reflétant un certain déséquilibre au sein même de la population de phengites ou l'existence de plusieurs populations de phengites. La dispersion des points analytiques des différentes fractions de phengites étudiées ne peut être attribuée à une erreur analytique sous-estimée car les valeurs des rapports isotopiques des fractions dupliquées sont très similaires, et les différences sont largement inférieures à l'erreur sur la mesure (Figure 4a ; Table 2).

Comparaison avec les résultats obtenus pour l'échantillon NOK10a

Pour l'échantillon NOK10d nous ne distinguons pas différents groupes de phengites sur la base des caractéristiques isotopiques des différentes fractions comme cela avait été observé pour l'échantillon NOK10a. Lors des analyses pétrologiques nous avons démontré qu'il n'existait qu'un seul type de phengite dans cet échantillon, correspondant à des phengites ayant cristallisé avec les épidotes suite à la déstabilisation des plagioclases granulitiques lors du métamorphisme éclogitique calédonien (Chap. 3, §III.3.c). Seuls des petits grains de

Figure V-4 (page de gauche) : (a) Diagrammes isochrones Rb/Sr dans lesquels figurent les données analytiques obtenues pour des fractions de phengite, de grenat, de symplectite et la roche totale non lessivée et lessivée de l'échantillon NOK10d. Sur cette figure, les positions des fractions de phengite et de leurs duplicatas sont représentés. (b) Diagramme isochrone Rb/Sr où sont tracées les isochrones calculées pour l'échantillon NOK10d en considérant dans le calcul soit tous les points analytiques soit les phengites seules.

phengite présents en inclusion dans les grenats présentait des caractéristiques légèrement différentes. La relative homogénéité de l'ensemble des fractions de phengites de l'échantillon NOK10d a été confirmée par les analyses des concentrations en éléments trace de celles-ci (Chap. 4, §IV.4). Il semble donc que ces observations soient également confirmées par les analyses isotopiques. L'âge apparent calculé sur la base des différentes fractions de phengites représentatives de phengites ayant cristallisé conjointement avec des épidotes à partir de la déstabilisation de plagioclases de l'échantillon NOK10d est de 694 ± 49 Ma. Cet âge est très proche de l'âge apparent calculé pour les phengites du groupe 2 de l'échantillon NOK10a qui ont cristallisé selon la même réaction minéralogique (c. 672 ± 180 Ma).

II.3 Bilan des observations

Les informations les plus importantes extraites de nos résultats afin de discuter du comportement du système isotopique Rb/Sr sont résumées ici en quatre points principaux :

- 1- Un fort déséquilibre isotopique a été démontré entre les différentes phases minérales des deux échantillons : toutes les phases ne s'alignent pas sur une même isochrone.
- 2- Des déséquilibres isotopiques existent au sein d'une même population minérale : les phengites et également les grenats. Dans l'échantillon NOK10a, deux groupes de phengites définissent deux isochrones distinctes, et dans l'échantillon NOK10d l'ensemble des fractions de phengite décrit un alignement de qualité médiocre dans le diagramme isochrone.
- 3- Les différents groupes de phengites identifiés lors des analyses isotopiques Rb/Sr semblent correspondre à des phengites ayant cristallisé selon des réactions minéralogiques distinctes durant le métamorphisme éclogitique.
- 4- Les différents âges apparents obtenus pour les minéraux éclogitiques dans l'échantillon NOK10a (c. 457 ± 22 Ma), les phengites seules dans les échantillons NOK10a et NOK10d (c. 525 ± 90 Ma et c. 694 ± 49 Ma respectivement) et les deux groupes de phengites distingués dans l'échantillon NOK10a (c. 457 ± 71 et c. 672 ± 180 Ma) sont tous plus anciens que l'âge de c. 425 Ma (Bingen et al. , 1998, 2001 ; Glodny & Austrheim, 2002 ; Kühn, 2002 ; Chap. 2, §II.7.c) généralement retenu comme correspondant à l'événement d'éclogitisation dans l'arc de Bergen. Ils sont cependant tous plus jeunes que l'âge de la granulitisation c. 930 Ma (Bingen et al. , 1998, 2001 ; Chap.2, §II.7.b).

L'obtention d'âges systématiquement intermédiaires entre l'âge de la granulitisation et l'âge de l'éclogitisation, ne peut avoir de réelle signification géologique car aucun autre événement métamorphique n'est enregistré dans cette zone (cf. Chap. 2). Ainsi ces âges seront discutés en tant qu'âges apparents. D'après l'étude pétrologique, nous pouvons également affirmer que ces âges apparents ne sont pas issus du mélange entre deux populations de phengite d'âge distinct car il n'y avait pas de micas dans la paragenèse granulitique. De plus, nous avons démontré que toutes les phengites avaient cristallisé durant le métamorphisme éclogitique calédonien (cf. Chap. 3).

III Géochronologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

III.1 Introduction

L'objectif choisi était de dater les mêmes phengites que celles sélectionnées pour l'étude Rb/Sr. Ainsi des grains appartenant aux différentes fractions séparées de phengite pour l'étude Rb/Sr ont été choisis et préparés (cf. annexe 1, § II.2.a) pour une analyse de l'argon à l'aide d'une sonde laser, soit par palier de température soit par fusion ponctuelle. En plus de ces grains, trois sections polies ont été préparées dans l'échantillon le plus riche en phengites, l'échantillon NOK10d, afin d'essayer d'établir des connexions entre les âges obtenus in situ sur phengites, et l'influence des sites texturaux et des phases adjacentes. La description de la procédure analytique est reportée dans l'annexe 1 (§II.2).

III.2 Description des résultats

III.2.a NOK10a

Description des mesures

Six grains de taille moyenne (entre 250 et 400 μm) appartenant aux fractions 4-a, 4-b et 4-c ont été analysés par paliers de température, un grain de plus petite taille (environ 150 μm) appartenant à la fraction 2+a a été analysé en fusion totale, et un grain de grande taille (plus de 500 μm) n'appartenant à aucune fraction préalablement analysée en Rb/Sr a été analysé en fusion ponctuelle. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-3 et la figure V-5.

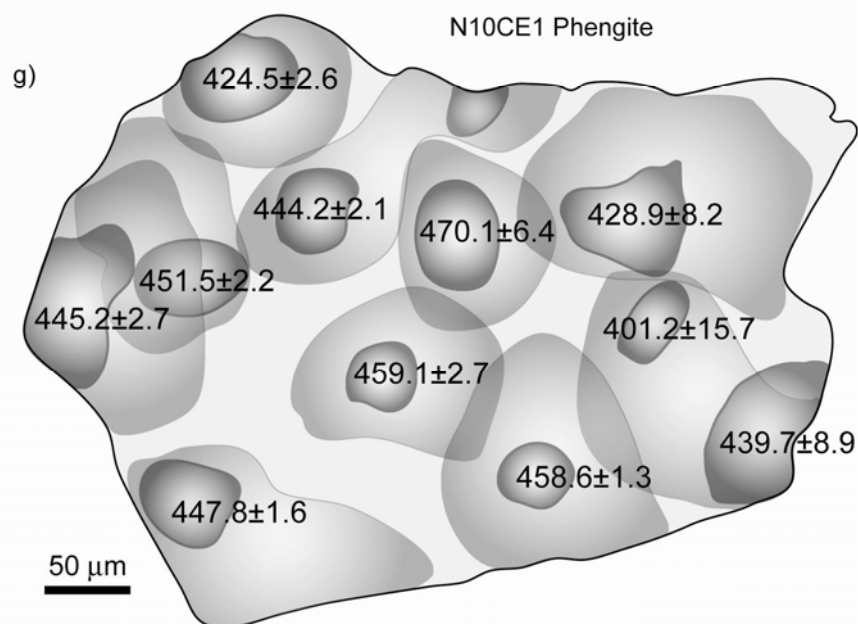
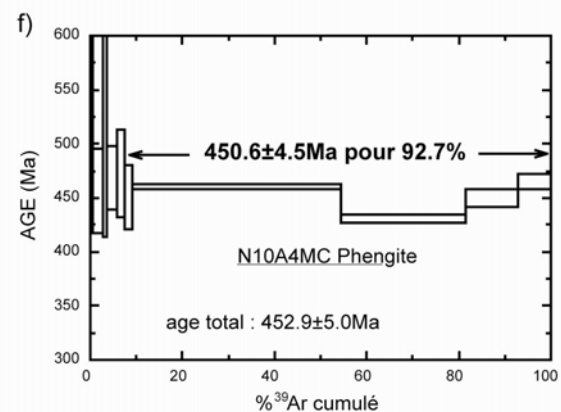
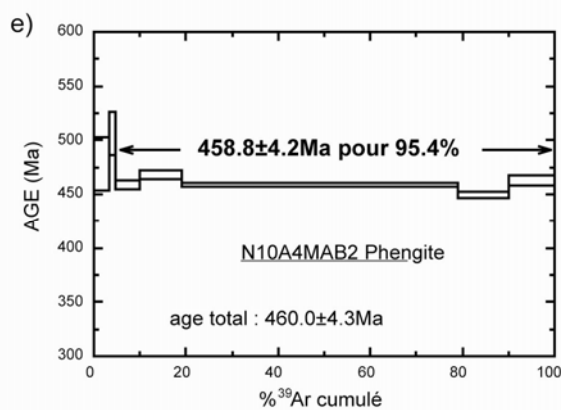
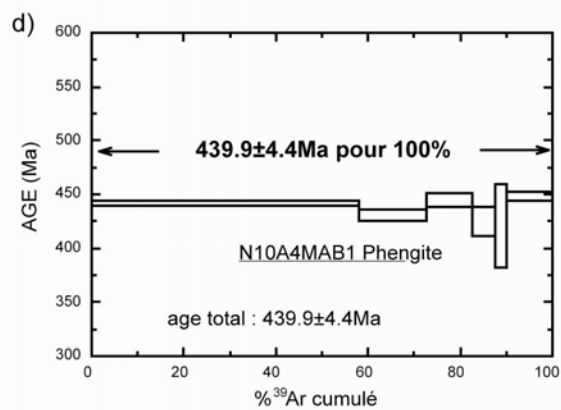
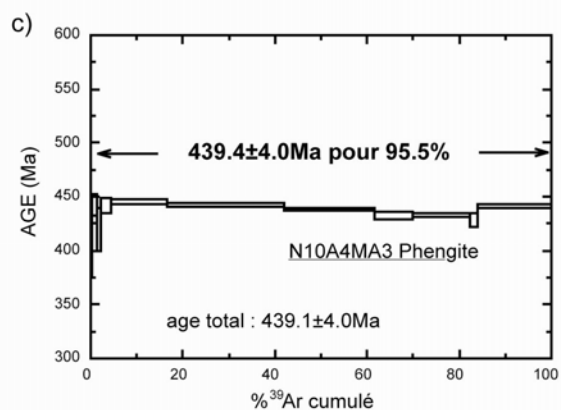
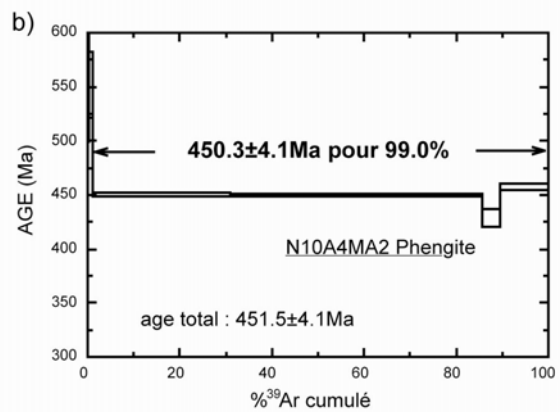
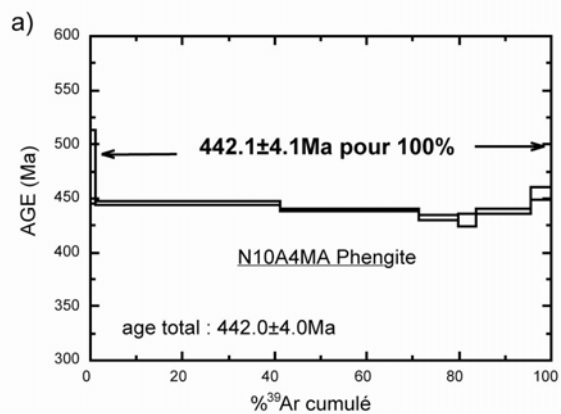


Figure V-5

Les analyses par paliers de température ont été limitées par la relativement petite taille des grains. Nous avons ainsi obtenu entre 6 et 12 paliers selon le grain. Des âges plateau ont été calculés pour 93 à 100% d' ^{39}Ar dégazé. Les âges plateau calculés sont généralement très proches des âges totaux, avec une différence de moins de 2Ma. Les erreurs sur les âges sont de l'ordre de 4 à 4.5 Ma, ce qui correspond à une erreur de moins de 1% sur l'âge calculé.

Âges obtenus

Les trois grains provenant de la fraction 4-a (grains N10A4MA, N10A4MA2 et N10A4MA3) donnent des âges plateaux de, respectivement 442.1 ± 4.1 Ma, 450.3 ± 4.1 Ma et 439.4 ± 4.0 Ma (Figures V-5a, b et c). Les deux grains de la fraction 4-b (grains N10A4MAB1 et N10A4MAB2) fournissent des âges plateaux de 439.9 ± 4.4 Ma et 458.8 ± 4.2 Ma (Figures V-5d et e). Le grain de la fraction 4-c (grain N10A4MC) fournit un âge plateau de 450.6 ± 4.5 Ma (Figure V-5f). Il n'y a donc pas de différences significatives entre les âges obtenus pour les différentes fractions analysées. Cependant, tous ces âges ne se recoupent pas à la marge d'erreur près. L'âge obtenu par fusion totale du grain de la fraction 2+a (grain N10A2P) est plus vieux que tous les autres âges obtenus avec une valeur de 460.2 ± 2.3 Ma (Tableau V-3). L'analyse en fusion ponctuelle du grain N10CE1 fournit une large gamme d'âges allant de 401.2 ± 15.7 Ma à 470.0 ± 6.4 Ma (Figure V-5g). Si seuls les âges obtenus avec une marge d'erreur inférieure à 5 Ma sont considérés, les âges s'échelonnent sur plus de 30 Ma de 424.5 ± 2.6 Ma à 459.1 ± 2.7 Ma, l'âge le plus vieux étant obtenu au cœur du grain, et l'âge le plus jeune en bordure (Figure V-5g). Cette observation laisse envisager une certaine zonation des âges du cœur vers la bordure. Cependant le nombre de points de fusion effectué n'étant pas très grand (cette sélection représente 7 points), cette tendance ne peut être affirmée sans ambiguïté. On note toutefois, que la gamme d'âge obtenue par fusion ponctuelle recouvre l'ensemble des âges obtenus par paliers de température ou fusion totale.

Figure V-5 (page de gauche) : (a)-(f) Représentation graphique du dégazage par palier de température de l'argon de six grains de phengites de l'échantillon NOK10a. L'erreur obtenue sur l'âge apparent $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ donné par chaque palier de température est représentée par la hauteur des rectangles. Les âges plateaux ainsi que les âges totaux sont donnés sur chaque figure. (g) Dessin du grain de phengite N10CE1 de l'échantillon NOK10a où la position des points de fusion ponctuelle et l'âge associé sont représentés.

Discussion des résultats

Un âge très proche de l'âge de l'éclogitisation (c. 425 Ma) a donc été localement obtenu par fusion ponctuelle (424.5 ± 2.6 Ma). Cependant, des âges proches de 460 voir 470 Ma ont également été obtenus pour les phengites de cet échantillon. Boundy et al. (1996, 1997a et 1997b) ont effectué de nombreuses datations $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dans les éclogites de la nappe de Lindås. Ces auteurs ont mis en évidence la présence quasi systématique d'argon en excès localisé dans les phengites de l'assemblage éclogitique. Ainsi, la large dispersion des âges obtenus par analyse de différents grains de phengite de l'échantillon NOK10a est attribuée à la présence d'argon radiogénique en excès. L'origine de cet excès d'argon, ainsi que le comportement de l'argon lors du métamorphisme éclogitique calédonien seront discutés dans le chapitre 7.

III.2.b NOK10d

Description des mesures

Pour cet échantillon, trois grains de taille moyenne (entre 250 et 400 μm) appartenant aux fractions 4+b, 4+c et 4+d ont été analysés par paliers de température, un grain de plus petite taille (environ 150 μm) appartenant à la fraction 2+a a été analysé en fusion totale, et des phengites et amphiboles de trois sections polies ont été analysées par fusion ponctuelle. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-4 et la figure V-6.

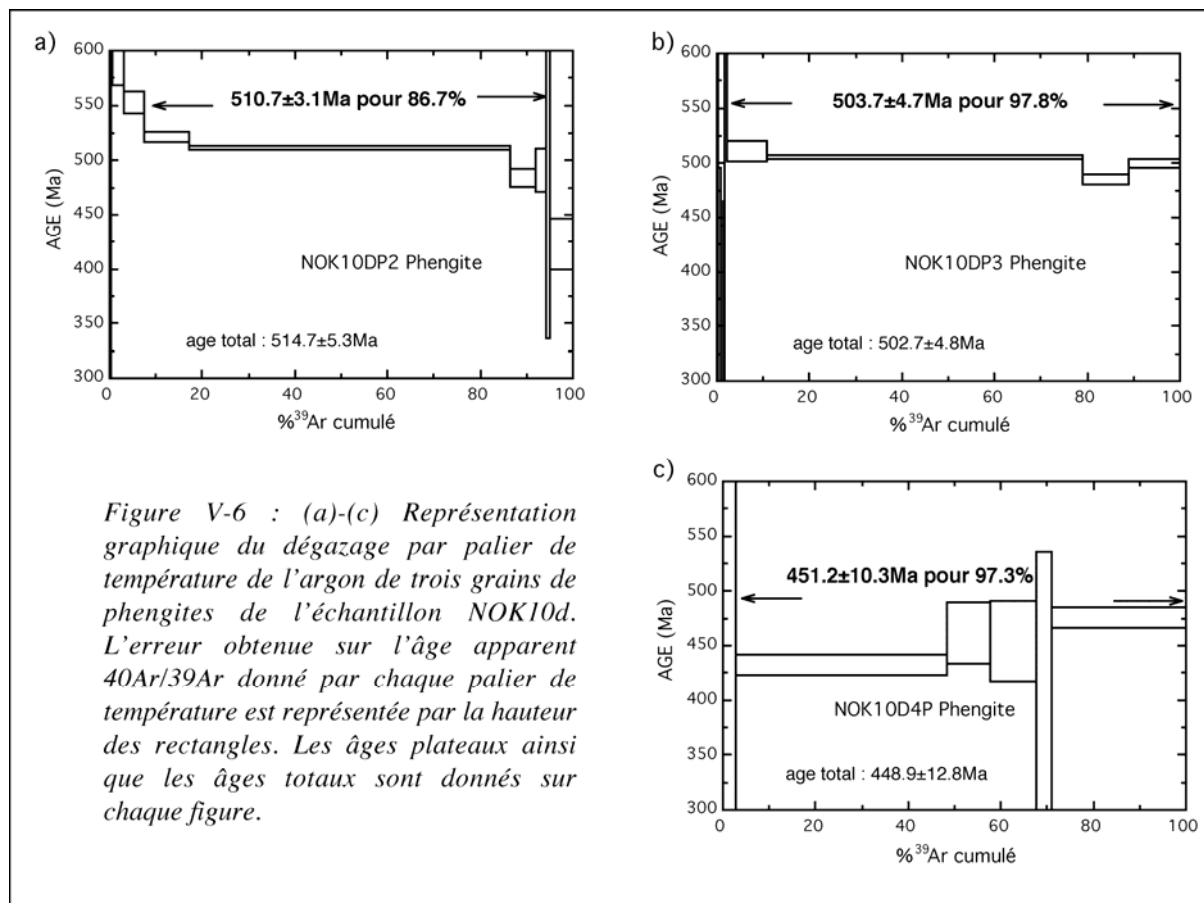
Comme pour les phengites de l'échantillon NOK10a, les analyses par paliers de température ont été limitées par la relativement petite taille des grains. Ainsi, 6 à 11 paliers ont été obtenus en fonction de la taille du grain. Des âges plateaux ont été calculés pour 87 à 98% d'argon ^{39}Ar dégazé. Les âges plateaux calculés sont un peu plus éloignés des âges totaux que dans l'échantillon NOK10a, avec 1 à 4 Ma de différence. Les erreurs sur les âges sont de l'ordre de 4 à 4.5 Ma, ce qui correspond à une erreur de moins de 1% sur l'âge calculé, excepté pour un grain pour lequel l'erreur est de plus de 10 Ma, soit 2%.

Âges obtenus

Les âges obtenus pour les trois grains analysés par paliers de température, et provenant des fractions 4+b, 4+c et 4+d (grains NOK10DP2, NOK10DP3 et NOK10DP respectivement), donnent des âges plateaux de respectivement 510.7 ± 3.1 Ma, 503.7 ± 4.7 Ma et 451.2 ± 10.3 Ma

(Figures V-6a, b et c), ce dernier âge est de relativement mauvaise qualité comparé aux deux autres en raison d'une large erreur obtenue sur chaque palier de dégazage.

L'âge obtenu par fusion totale du grain de la fraction 2+a (grain NOK10D2P) est de 508.5 ± 4.6 Ma. Il est intermédiaire entre les âges obtenus pour les grains des fractions 4+b et 4+c (Tableau V-4).



Les analyses in situ de phengites et amphiboles de trois sections polies (S10D1, S10D2 et S10D3) de l'échantillon NOK10d n'ont révélé aucune tendance particulière dans la répartition des âges en fonction de la localisation des grains (cœur ou bordure des zones à phengites et épidote, ombre de pression des grenats, ou encore phengites isolées dans les zones à symplectite). L'ensemble des âges obtenus pour les phengites (19 âges) présente une large gamme d'âge de 458.0 ± 10.1 Ma à 519.7 ± 6.6 Ma (Tableau V-4), avec des marges d'erreur sur ces âges allant de 1.4 à 20.5 Ma. Les âges obtenus sur les amphiboles (3 âges) sont plus regroupés, entre 514.6 ± 2.4 Ma et 519.4 ± 2.3 Ma (Tableau V-4) et avec des marges d'erreur plus basses car le rendement de fusion est bien meilleur pour les amphiboles qui sont des minéraux très sombres, que pour les phengites qui sont très transparentes.

Discussion des résultats

Tous les âges obtenus pour les phengites de l'échantillon NOK10d sont plus vieux que l'âge de l'éclogitisation (c. 425Ma), et globalement plus vieux que les âges obtenus pour les phengites de l'échantillon NOK10a. Cette large dispersion des âges est encore une fois attribuée à la présence d'argon radiogénique en excès dans les phengites de l'échantillon NOK10d, et en plus grande quantité que dans les phengites de l'échantillon NOK10a.

Les amphiboles qui ont cristallisé lors de la phase d'exhumation des éclogites dans le faciès amphibolitique fournissent des âges plus vieux de plus de 100 Ma que l'âge retenu pour cette étape métamorphique (c. 410 Ma ; Austrheim & Råheim, 1981 ; Austrheim, 1990 ; Bingen et al., 2001 ; Glodny & Austrheim, 2002 ; Chap. 2, §II.7.d), et sont proches de l'âge le plus vieux obtenu pour les phengites de l'échantillon NOK10d (autour de 519 Ma).

III.3 Discussion des résultats

Les âges obtenus par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ s'échelonnent de $424.5 \pm 2.6\text{Ma}$ à $470.0 \pm 6.4\text{Ma}$ dans les phengites de l'échantillon NOK10a (Figure V-5 ; Tableau V-3) et entre $451.2 \pm 10.3\text{Ma}$ et $519.7 \pm 6.6\text{Ma}$ dans les phengites de l'échantillon NOK10d (Figure V-6 ; Tableau V-4). La large dispersion des âges est significative de la présence d'argon radiogénique en excès dans ces phengites, en dépit de l'obtention de plateaux de relativement bonne qualité dans certains cas (par exemple pour le grain N10A4MA3, Figure V-5c). L'analyse d'un grain de l'échantillon NOK10a (N10CE1) en fusion ponctuelle a cependant révélé que les âges les plus vieux étaient localisés au cœur et les plus jeunes en bordure du grain (Figure V-5g). Comme l'analyse pétrologique a montré que toutes les phengites avaient cristallisé durant l'événement éclogitique (Chap. 3), cela signifie que cette zonation ne peut refléter la présence d'un cœur hérité au sein d'une phengite à croissance multi-épisode. Cette zonation semble démontrer un excès d'argon présent au moment de la cristallisation des phengites, et éliminé en partie par diffusion volumique postérieurement lors de l'amphibolitisation des roches. Cependant l'analyse de grains de différente taille ne montre pas de corrélation directe entre la taille des grains et l'âge obtenu dans l'échantillon NOK10a ainsi que dans l'échantillon NOK10d. Dans l'échantillon NOK10a, un des âges les plus vieux (c. $460.2 \pm 2.3\text{Ma}$) a été obtenu sur le grain le plus petit (grain N10A2P, Tableau V-3), et dans l'échantillon NOK10d, l'âge du grain le plus petit (NOK10D2P) est intermédiaire entre ceux des grains de plus grande taille (Tableau V-3).

Une autre constatation est que dans l'échantillon NOK10d où des amphiboles ont également été analysées, nous avons vu que les âges obtenus pour ces minéraux étaient proches des âges les plus vieux obtenus pour les phengites, alors que ces minéraux ont cristallisé postérieurement aux phengites. Donc de l'argon radiogénique en excès est également présent dans les amphiboles qui se forment au dépend des omphacites lors de la rétro-morphose dans le faciès amphibolitiques des éclogites.

III.4 Bilan des observations

Les informations les plus importantes extraites de nos résultats afin de discuter du comportement du système isotopique Ar/Ar lors du métamorphisme éclogitique qui a affecté les roches de la nappe de Lindås sont résumées ici en trois points principaux :

- 1- De l'argon radiogénique en excès est présent en quantité variable dans les phengites et les amphiboles des échantillons NOK10a et NOK10d.
- 2- L'analyse par fusion ponctuelle d'un grain de phengite de l'échantillon NOK10a révèle que la quantité d'excès d'argon diminue en bordure du grain.
- 3- Les âges obtenus pour les phengites de l'échantillon NOK10d sont plus vieux que ceux obtenus pour les phengites de l'échantillon NOK10a. Les phengites de l'échantillon NOK10d contiennent donc plus d'argon radiogénique en excès que les phengites de l'échantillon NOK10a.

IV Géochronologie Sm/Nd

IV.1 Introduction

Des datations Sm/Nd ont été effectuées pour les deux échantillons étudiés précédemment. Plusieurs fractions de grenat séparées selon des critères de magnétisme (annexe 1, §I.1.b) ont été analysées ainsi que d'autres fractions minérales (symplectites et disthène) et les roches totales. Lors de l'étude pétrologique, nous avons démontré que les grenats présents au sein des éclogites NOK10a et NOK10d étaient hérités de la paragenèse granulitique (Chap. 3). Dans l'échantillon NOK10a, seule l'extrême bordure des grenats est rééquilibrée dans le faciès éclogitique et dans l'échantillon NOK10d, une couronne de grenat secondaire éclogitique (grenat II) a cristallisé autour des grenats granulitiques (grenats I). Par conséquent les

fractions de grenat analysées sont composées d'un mélange entre les grenats I et les grenats II. En proportion, la composante grenat I domine nettement ce mélange (Chap. 3). De plus la comparaison des concentrations en Sm et Nd mesurées sur les fractions de grenats mises en solution et mesurées en mode "in situ" sur les grenats I, montre que les concentrations en Sm et Nd des fractions de grenats séparées au sein des deux échantillons sont représentatives des grenats I granulitiques. Ainsi, les grenats étant hérités de la paragenèse granulitique, le but ici était de voir au niveau isotopique comment le système géochronologique Sm/Nd avait réagi à un événement thermique de près de 700°C pour des conditions de pression estimées entre 15 et 21kbar (Austrheim & Griffin, 1985 ; Jamtveit et al., 1990 ; Van Wyck et al., 1990 ; Boundy et al., 1992, 1996 ; Matthey et al. 1994 ; Kühn, 2002), associé à de la circulation de fluide et de la déformation et ayant eu lieu environ 500 Ma après la cristallisation des grenats (cf. Chap. 2).

Lors de l'étude des éléments en trace (Chap. 4), nous avons montré qu'il n'y avait, à priori, pas de participation d'inclusions dans le budget en éléments en trace des grenats. Cependant des lessivages en HCl 2.5N durant 1h à 120°C ont été effectués afin d'éliminer le plus possible les phases issues de l'altération dans le faciès amphibolitique des grenats et présentes dans les fractures de ces minéraux. En effet, nous avons montré que ces expériences de lessivages acides remobilisaient en partie ces phases d'altération (Chap. 4, §III.1 et §IV.1). De plus, nous avons démontré que ces lessivages n'entraînaient pas de fractionnement du Nd par rapport au Sm et donc n'avaient pas d'effets néfastes sur la mesure des rapports isotopiques $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (Chap. 4, §V.3).

Les rapports isotopiques des lessivats ont également été mesurés. Nous avons montré que les lessivats étaient composés d'un mélange entre une composante grenat et une composante phase d'altération. Cette deuxième composante domine le budget en LILE des lessivats, cependant la même constatation n'a pas été clairement démontrée pour les terres rares (Chap. 4, §III.1 et §IV.1). Ainsi nous en avons déduit que les lessivats étaient dominés par la composante grenat s.s. (Chap. 4, §IV.1.a).

IV.2 Description des résultats

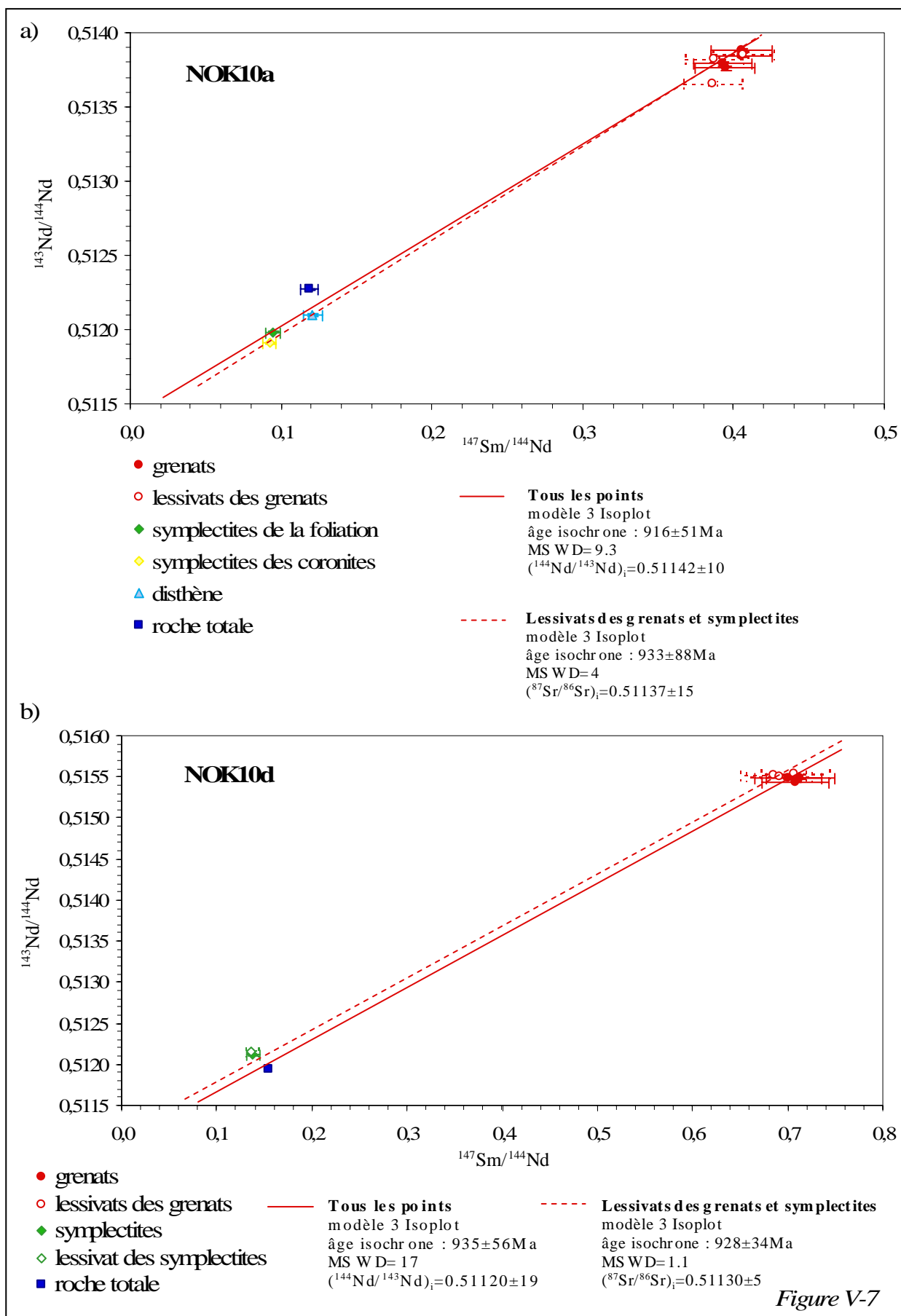
IV.2.a NOK10a

Quatre fractions de grenats lessivés ainsi que trois des lessivats correspondants ont été analysés pour cet échantillon. Deux fractions de symplectites (de la foliation et des coronites) ont également été analysées, ainsi qu'une fraction de disthène et la roche totale. Les résultats sont donnés dans le tableau V-5 et représentés dans la figure V-7a. Les concentrations en Sm et Nd obtenues par dilution isotopique sont en bon accord avec les concentrations obtenues par ICPMS sur les mêmes fractions (Tableau IV-1b).

Dans un diagramme isochrone Sm/Nd, les quatre fractions de grenat sont très regroupées, avec des variations de rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0.393 à 0.405 et des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 0.513764 à 0.513883, ce qui ne nous permet pas de calculer un âge pour ces seuls minéraux. Seul un âge apparent calculé en utilisant tous les points analytiques peut être estimé. Le calcul fournit un âge de 916 ± 51 Ma avec un MSWD de 9.3 et un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial de 0.51142 ± 10 (Figure V-7a). Cet âge ne peut être interprété comme l'âge d'un événement métamorphique en particulier étant donné que des phases qui ont cristallisé durant l'événement granulitique (grenats et lessivats), l'éclogitisation (disthène) et l'amphibolitisation (symplectites et lessivats des grenats) sont prises en compte dans le calcul. C'est ce qui explique la dispersion des points dans le diagramme isochrone (MSWD = 9.3). Toutefois, à la marge d'erreur près, cet âge apparent recouvre l'âge de la granulitisation (c. 930 Ma), mais est très loin des âges calédoniens retenus pour l'éclogitisation (c. 425 Ma) ou l'altération amphibolitique tardive (c. 410 Ma).

Si le calcul de la régression est effectué avec seulement les symplectites et les lessivats des grenats (supposés concentrer les phases d'altération des grenats dans le faciès amphibolitique), un âge proche, de 933 ± 88 Ma, est obtenu (MSWD = 4) avec un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial de 0.51137 ± 15 (Figure V-7a).

Les valeurs des rapports isotopiques mesurés pour les lessivats des grenats sont très proches de ceux des grenats lessivés. Cette observation ainsi que la grande cohérence observée au niveau des compositions isotopiques des différentes fractions de grenats analysées renforce la conclusion formulée dans le chapitre précédent selon laquelle les grenats de cet échantillon ne contiennent pas d'inclusions de minéraux hérités d'un événement plus ancien au sein de leur réseau (e.g. Thöni, 2003).



IV.2.b NOK10d

Pour cet échantillon, trois fractions de grenats lessivés ainsi que leurs lessivats ont été analysés. Une fraction de symplectite lessivée et le lessivat correspondant ont également été analysés, ainsi que la roche totale. Les résultats sont donnés dans le tableau V-5 et représentés dans la figure V-7b. Les concentrations en Sm et Nd obtenues par dilution isotopique sont en bon accord avec les concentrations obtenues par ICPMS sur les mêmes fractions (Tableau IV-1b).

Dans un diagramme isochrone, les trois fractions de grenats sont très regroupées avec des variations de rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0.701 à 0.708 et des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 0.515440 à 0.515484. Par conséquent, compte-tenu de cette très faible dispersion, il ne nous a pas été possible de calculer un âge pour les grenats seuls. Seul un âge apparent calculé à partir des points correspondants aux grenats (3 fractions) et leurs lessivats, la fraction de symplectite et son lessivat, et la roche totale peut être estimé. Le calcul fournit un âge de 935 ± 56 Ma avec un MSWD de 17 et un rapport $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ initial de 0.51120 ± 19 (Figure V-7b). Comme pour NOK10a, cet âge ne peut être interprété comme l'âge d'un événement métamorphique en particulier car il est calculé sur la base de phases minérales ayant cristallisé à différent moment de l'histoire métamorphique de la roche. Cependant il est également très proche de l'âge de la granulitisation (c. 930Ma), et très éloigné des âges du métamorphisme Calédonien. Si le calcul est effectué seulement avec la fraction de symplectite et son lessivat et les lessivats des grenats qui sont supposés concentrer les phases d'altération des grenats dans le faciès amphibolitique, un âge voisin est obtenu (928 ± 34 Ma, MSWD = 1.1, $(^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd})_i = 0.51130 \pm 5$). De plus, comme cela a été précédemment observé pour les grenats de l'échantillon NOK10a, les valeurs des rapports isotopiques mesurés pour les lessivats des grenats sont très proches de ceux des grenats. Dans cet échantillon, nous avons montré que les rapports Sm/Nd dans les grenats et dans les phases d'altération étaient différents (les

Figure V-7 (page de gauche) : (a) Diagramme isochrone Sm/Nd où sont figurés les points analytiques des fractions de grenat et leurs lessivats, des fractions de symplectites, une fraction de disthène et la roche totale de l'échantillon NOK10a. Les isochrones obtenues pour l'ensemble des données ou pour les lessivats des grenats et les symplectites seuls sont également représentées. (b) Diagramme isochrone Sm/Nd où sont figurés les points analytiques des fractions de grenat et leurs lessivats, une fraction de symplectites et son lessivat, et la roche totale de l'échantillon NOK10d. Les isochrones obtenues pour l'ensemble des données ou pour les lessivats des grenats et les symplectites seuls sont également représentées.

amphiboles présentent un spectre des terres rares normalisé aux chondrites pratiquement plat, et les grenats sont très appauvris en LREE par rapports aux HREEs ; Chap. 4, §IV.1.a). Par conséquent si les lessivats avaient été dominés par la composante phase d'altération, nous aurions dû obtenir des rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ plus faibles pour les lessivats que pour les grenats s.s.. De plus, nous avons mis en évidence une mobilité importante des terres rares dans cet échantillon lors de la phase amphibologique tardive du métamorphisme calédonien. La redistribution des REEs entre les différentes phases du métamorphisme calédonien est en faveur d'un rééquilibrage isotopique. Ainsi, si les lessivats avaient été concentrés en minéraux d'altération nous aurions dû obtenir des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus bas que pour les grenats. Ces deux tendances n'étant pas observées, nous pouvons en conclure que les lessivats sont dominés par la composante grenat comme cela avait été proposé précédemment (Chap. 4, §IV.1).

IV.3 Bilan des observations

Les informations les plus importantes apportées par nos résultats pour discuter du comportement du système isotopique Sm/Nd, sont résumées ici :

- 1- Les expériences de lessivage nous ont permis de démontrer que les fractions de grenats analysées n'étaient pas "polluées" par des inclusions de minéraux réfractaires héritées d'une ancienne paragenèse ;
- 2- Les âges apparents calculés à partir de phases qui n'ont pas cristallisé durant le même événement métamorphique sont proches de l'âge de l'événement granulitique (c. 930Ma) pour les deux échantillons.

*C*hapitre 6 :

Analyses complémentaires

Isotopes de l'oxygène

et

Diffraction X sur phengites

I	Introduction	267
II	Analyse à la sonde électronique des fractions de phengite de NOK10a.....	268
II.1	<i>Introduction.....</i>	268
II.2	<i>Résultats</i>	269
III	Analyse par diffraction X de fractions de phengites de l'échantillon NOK10a	270
III.1	<i>Introduction.....</i>	271
III.2	<i>Résultats et interprétation</i>	274
IV	Analyse des $\delta^{18}\text{O}$ de fractions de phengite des échantillons NOK10a et NOK10d.	276
IV.1	<i>Introduction.....</i>	276
IV.1.a	Principe de la méthode	276
IV.1.b	Données antérieures sur l'arc de Bergen	279
IV.1.c	Application au problème étudié	279
IV.2	<i>Résultats et interprétations.....</i>	281
IV.2.a	Mesures	281
IV.2.b	Résultats	282
IV.2.c	Discussion des résultats.....	283
V	Synthèse des observations.....	287

I Introduction

Lors des analyses isotopiques Rb/Sr, nous avons montré que les différentes fractions de phengite de l'échantillon NOK10a se répartissaient en trois groupes selon leurs caractéristiques isotopiques. Un premier groupe de six fractions de phengite s'aligne sur une isochrone d'âge apparent de 457 ± 71 Ma (coefficient de probabilité de 99.1%) et un deuxième lot de six autres fractions s'aligne sur une isochrone ayant un âge apparent de 672 ± 180 Ma (coefficient de probabilité de 99.9%). Le troisième groupe de phengites correspond aux fractions 1-b et 1+b, qui sont positionnées à l'extérieur des deux isochrones définies par les phengites des groupes 1 et 2. Dans l'échantillon NOK10d, l'ensemble des fractions de phengite se reporte, plus ou moins bien, sur une isochrone dont l'âge apparent est de 694 ± 49 Ma. Ces observations semblent corroborer les observations réalisées lors des analyses pétrologiques « in situ » sur les populations de phengite des deux échantillons étudiés. En effet, au cours de ces analyses nous avons montré une certaine diversité dans la composition chimique des phengites de l'échantillon NOK10a, variations en partie corrélées au site textural dans lequel les phengites ont cristallisé (associées aux épidotes dans la foliation, en bordure des grenats ou dans des lentilles de quartz). Par contre, dans l'échantillon NOK10d, toutes les phengites ont cristallisé selon une même réaction minéralogique ($pl + H_2O = ep + ph + qtz$), et sont associées aux épidotes et au quartz dans la foliation éclogitique.

De plus, nous avons montré dans le chapitre précédent que la distinction entre les trois groupes de phengites dans l'échantillon NOK10a était appuyée par des différences de composition en éléments en traces mises en évidence par les analyses à l'ICP-MS de ces fractions de phengites. Les fractions de phengites du groupe 1 possèdent des rapports Ce_n/Ce^* plus élevés que les autres fractions de phengites, ce qui montre que ces fractions sont concentrées en phengites présentant une anomalie positive en Ce. Nous avons alors proposé que ces fractions soient représentatives des phengites des lentilles de quartz ayant cristallisé par précipitation d'éléments lessivés et transportés par le fluide éclogitisant. Pour les phengites du groupe 3 nous avons montré que celles-ci étaient plus riches en HREEs que les autres fractions, et nous en avons déduit que ces fractions étaient plus concentrées en phengites ayant cristallisé en bordure de grenat. Les fractions de phengites du groupe 2 ont alors été interprétées comme représentatives de phengites qui ont cristallisé avec les épidotes dans la foliation.

Afin de confirmer ces hypothèses, des analyses complémentaires ont été effectuées. Dans un premier temps, une dizaine de grains de phengite de chaque fraction a été sélectionnée sous loupe binoculaire et incluse dans des plots de résine afin d'effectuer des analyses en éléments majeurs sur ces grains isolés à la sonde électronique. Cette approche est limitée par le fait que l'analyse d'une dizaine de grains en vue de représenter une fraction de milliers de grains n'est certainement pas suffisante pour être valable d'un point de vue statistique. Cependant, la quantité de phengite restant à notre disposition à ce stade de l'étude était insuffisante pour nous permettre d'effectuer des analyses globales des concentrations en éléments majeurs des différentes fractions de phengites. En effet, chaque fraction de phengite avait déjà fait l'objet préalable d'une analyse en éléments en trace (fractions non lessivées et fractions lessivées), d'une analyse isotopique Rb/Sr, et d'une analyse des $\delta^{18}\text{O}$. C'est pourquoi, en plus des analyses à la sonde électronique de grains isolés de phengites, des analyses par diffraction des rayons X de certaines fractions de phengite de l'échantillon NOK10a ont été effectuées. Lors de telles analyses, un petit volume de poudre est suffisant, de telles quantités restaient disponibles. Cette approche devait nous permettre d'obtenir les caractéristiques cristallographiques moyennes des fractions de phengites analysées, celles-ci nous apportant des informations indirectes sur la composition chimique des phengites qui pourront être comparées à celles obtenues par analyse ponctuelle. Les résultats obtenus par ces deux approches sont détaillés dans les deux premières parties de ce chapitre. Le dernier type d'analyse complémentaire effectué sur les fractions de phengite des deux échantillons étudiés concerne des analyses des rapports isotopiques de l'oxygène dont les résultats sont détaillés dans la troisième partie.

Tous les tableaux de données de ce chapitre sont regroupés dans l'annexe 6.

II Analyse à la sonde électronique des fractions de phengite de NOK10a

II.1 Introduction

Une dizaine de grains de phengite de chaque fraction de l'échantillon NOK10a a été sélectionnée sous loupe binoculaire et incluse dans des plots de résine époxy pour être analysée à la sonde électronique. Les analyses sont reportées en fonction de l'appartenance de chaque fraction à un des trois groupes définis lors des analyses isotopiques Rb/Sr (phengites du groupe 1, phengites du groupe 2 et phengites du groupe 3). Seules les analyses localisées au

cœur des grains ont été retenues, car lors des analyses « in situ » à la sonde électronique, nous avons montré que les bordures des grains présentaient souvent une altération dans le faciès amphibolitique qui modifiait leurs caractéristiques de composition chimique (Chap. 3, §II.3.c). Les résultats sont présentés dans le tableau VI-1 et la figure VI-1.

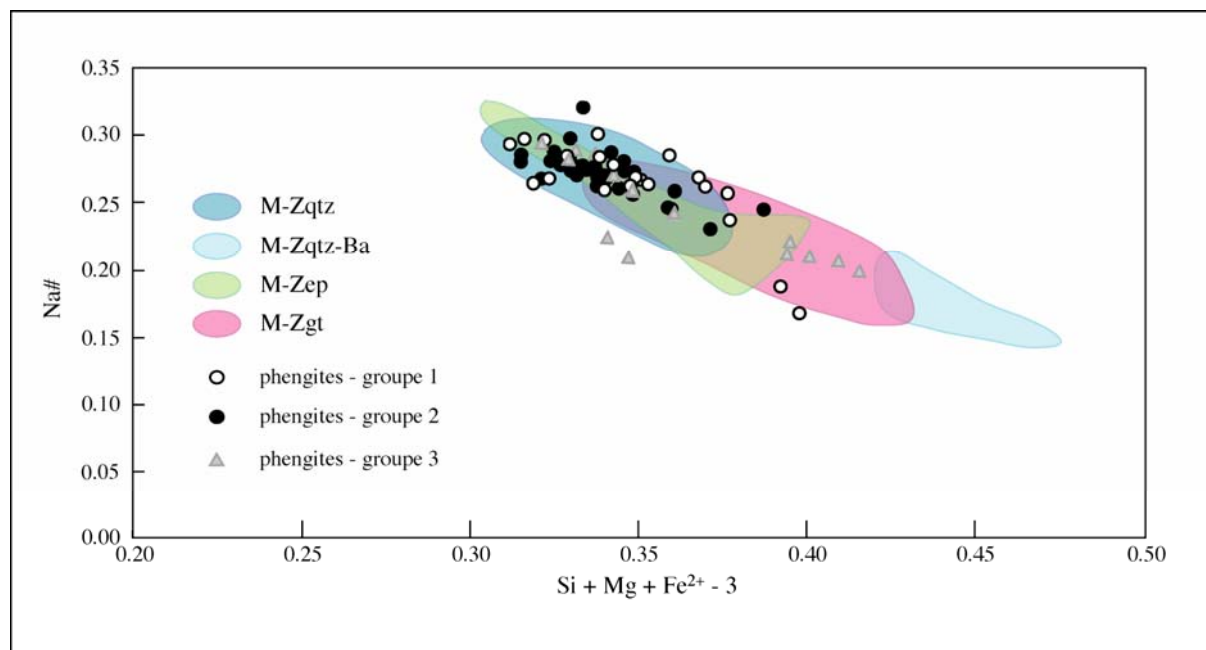


Figure VI-1 : Diagramme Na# vs. $Si+Mg+Fe^{2+}-3$ où sont reportées les analyses effectuées à la sonde électronique sur des grains isolés des fractions de phengites de l'échantillon NOK10a. Les analyses sont classées selon les trois groupes précédemment définis lors de l'analyse isotopique Rb/Sr. Sur cette figure, les champs correspondant aux différents types de phengite identifiés lors de l'analyse « in situ » sur lame mince de l'échantillon NOK10a à la sonde électronique sont également reportés. (M-Zqtz - phengites des lentilles de quartz ; M-Zqtz-Ba - phengites des lentilles de quartz riches en baryum ; M-Zep - phengites associées aux épidotes dans la foliation ; M-Zgt - phengites cristallisées en bordure des grenats).

II.2 Résultats

Avant de discuter des résultats obtenus, il est important de rappeler que les différentes fractions de phengites séparées selon des critères de densité, taille de grain et magnétisme (cf. annexe 1, §I.1.b) contiennent plusieurs milliers de grains de phengites et représentent très vraisemblablement un mélange entre différents types de phengite. Ces fractions restent cependant plus ou moins concentrées en un certain type de phengite donné. Ceci permet d'expliquer notamment pourquoi on ne retrouve pas de corrélation nette entre les critères de séparation et les trois groupes définis selon des caractéristiques isotopiques (trois catégories de taille de grain : 1, 2 ou 4 ; deux catégories de densité : + ou - ; trois catégories de magnétisme : a,b ou c ; cf. annexe 1, §I.1.b).

Nous avons reporté les résultats obtenus dans un diagramme Na# vs. Si+Fe+Mg-3 où sont représentés les différents champs reconnus lors des analyses « in situ » à la sonde électronique sur lame épaisse (Figure VI-1). Pour mémoire, les quatre champs définis correspondent à : M-Zqtz - phengites des lentilles de quartz ; M-Z-qtz-Ba – phengites des lentilles de quartz riches en baryum ; M-Zep – phengites associées aux épidotes, au disthène et au quartz dans la foliation ; M-Zgt – phengites localisées en bordure des grenats. Le champ des phengites analysées dans les zones de symplectites (zones touchées par l'altération amphibolitique) n'a pas été représenté. En effet, il a été démontré précédemment (Chap. 3, §II.3.c) que ce champ recouvrait l'ensemble des autres champs étant donné que l'altération amphibolitique a été effective dans l'ensemble des sites de cristallisation.

Dans cette figure, on constate dans un premier temps qu'aucun des grains analysés ne se reporte dans le champ des phengites des lentilles de quartz riches en Ba. On constate également qu'il n'y a pas de distinction évidente entre les phengites des groupes 1, et les phengites du groupe 2. Cependant, la majorité des analyses obtenues pour les grains de phengite de ces deux groupes sont localisées dans le champ des phengites des lentilles de quartz et dans le champ des phengites associées aux épidotes qui sont indifférenciables pour les gammes de composition obtenues. Cette observation est donc en accord avec l'hypothèse formulée précédemment, selon laquelle les fractions de phengite du groupe 1 sont concentrées en phengites ayant cristallisé dans les lentilles de quartz, et les fractions de phengite du groupe 2 sont concentrées en phengites ayant cristallisé dans les zones à épidote.

Concernant les phengites du groupe 3, on constate qu'une partie des analyses obtenues, qui correspondent à quelques grains isolés des fractions de ce groupe, se détache clairement des autres analyses et se reporte dans le champ des phengites ayant cristallisé en bordure de grenats. Par conséquent cette observation confirme l'hypothèse selon laquelle les fractions de phengites du groupe 3 sont plus concentrées en phengites ayant cristallisé en bordure de grenat.

III Analyse par diffraction X de fractions de phengites de l'échantillon NOK10a

III.1 Introduction

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur des poudres de minéraux permettent de retrouver les paramètres cristallins du minéral étudié (cf. annexe 1, §I.6). L'indexation des pics de réflexion va nous permettre de savoir si les fractions analysées contiennent ou non un mélange entre plusieurs pôles cristallins. Par exemple, une autre espèce minérale peut être présente dans les espaces interlamellaires des phengites sans avoir été détectée lors des analyses à la sonde électronique (Guidotti & Sassi, 1998a). En effet, un mica blanc sodi-potassique qui peut se révéler homogène lors de l'étude à la sonde électronique peut en fait être constitué d'une alternance de très petite échelle de feuillets de paragonite et de muscovite (Shau et al., 1991). La présence de fines lamelles de biotites intercalées entre les feuillets de muscovite a également été décrite par Garcia-Casco et al. (1993) dans des gneiss de haut grade métamorphique des Bétiques. De plus, pour les micas dioctaédriques, les spectres de diffraction vont nous permettre d'identifier le polytype (mode d'empilement des unités TMT) auquel appartiennent les phengites étudiées en comparant le spectre obtenu à des spectres théoriques donnés par Bailey (1984). Ces spectres vont également nous fournir les paramètres de maille a , b , c et β , et les distances entre les plans de réflexion $d_{h,k,l}$. Pour les micas dioctaédriques, il existe des relations directes entre ces paramètres et la composition chimique des micas. Par exemple, le paramètre b est fonction de la composition en Fe+Mg (Bailey, 1984 ; Guidotti, 1984 ; Guidotti et al., 1989, 1992 ; Guidotti & Sassi, 1998a). En réponse à la substitution du Fe et du Mg à l'Al dans les sites octaédriques, la structure cristalline des micas dioctaédriques est modifiée et le paramètre b augmente de façon synchrone à la croissance des concentrations en Fe et Mg (cf discussion Chap. 3, §II.3.c). De même le paramètre c est fonction du Na#, car le Na étant plus petit que le K, plus le Na# sera grand, plus le paramètre c sera petit (Bailey, 1984 ; Guidotti, 1984 ; Guidotti et al., 1989, 1992 ; Guidotti & Sassi, 1998a). Par conséquent, l'analyse des spectres de diffraction des rayons X des fractions de phengite va nous apporter des informations indirectes sur la composition moyenne en éléments majeurs des phengites de ces fractions. Ainsi, quatre fractions de phengite de l'échantillon NOK10a ont été analysées par diffraction aux rayons X. Trois fractions (2+a, 2+b et 4-b) appartiennent aux phengites du groupe 1 et une fraction (2-a) aux phengites du groupe 2 défini lors de l'analyse isotopique Rb/Sr.

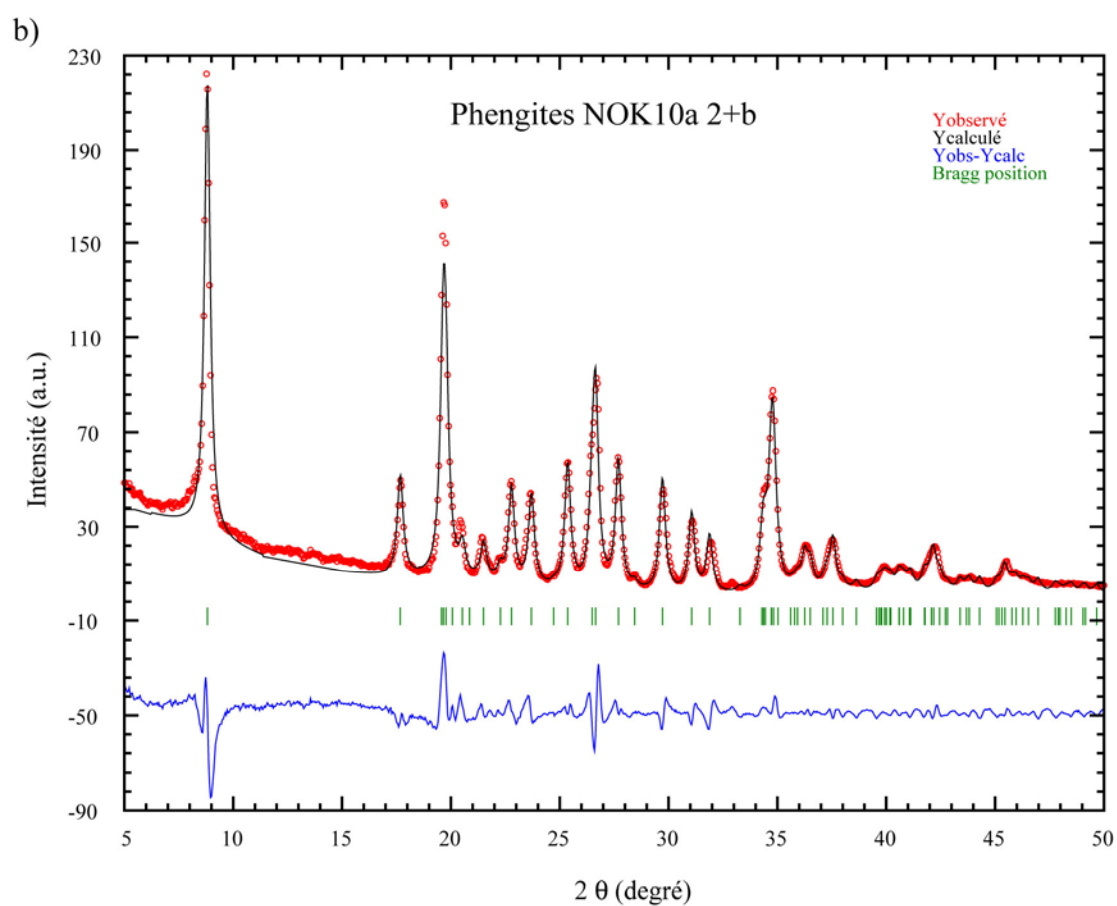
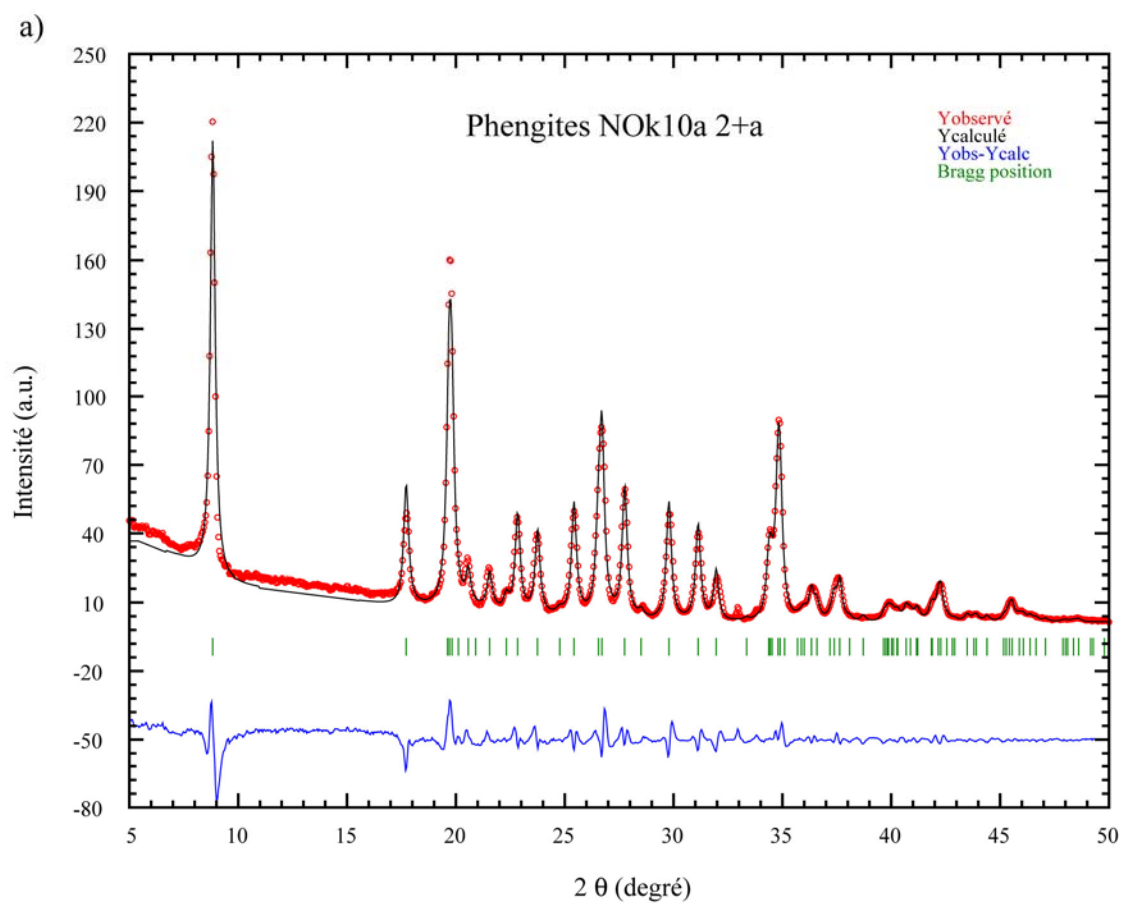


Figure VI-2

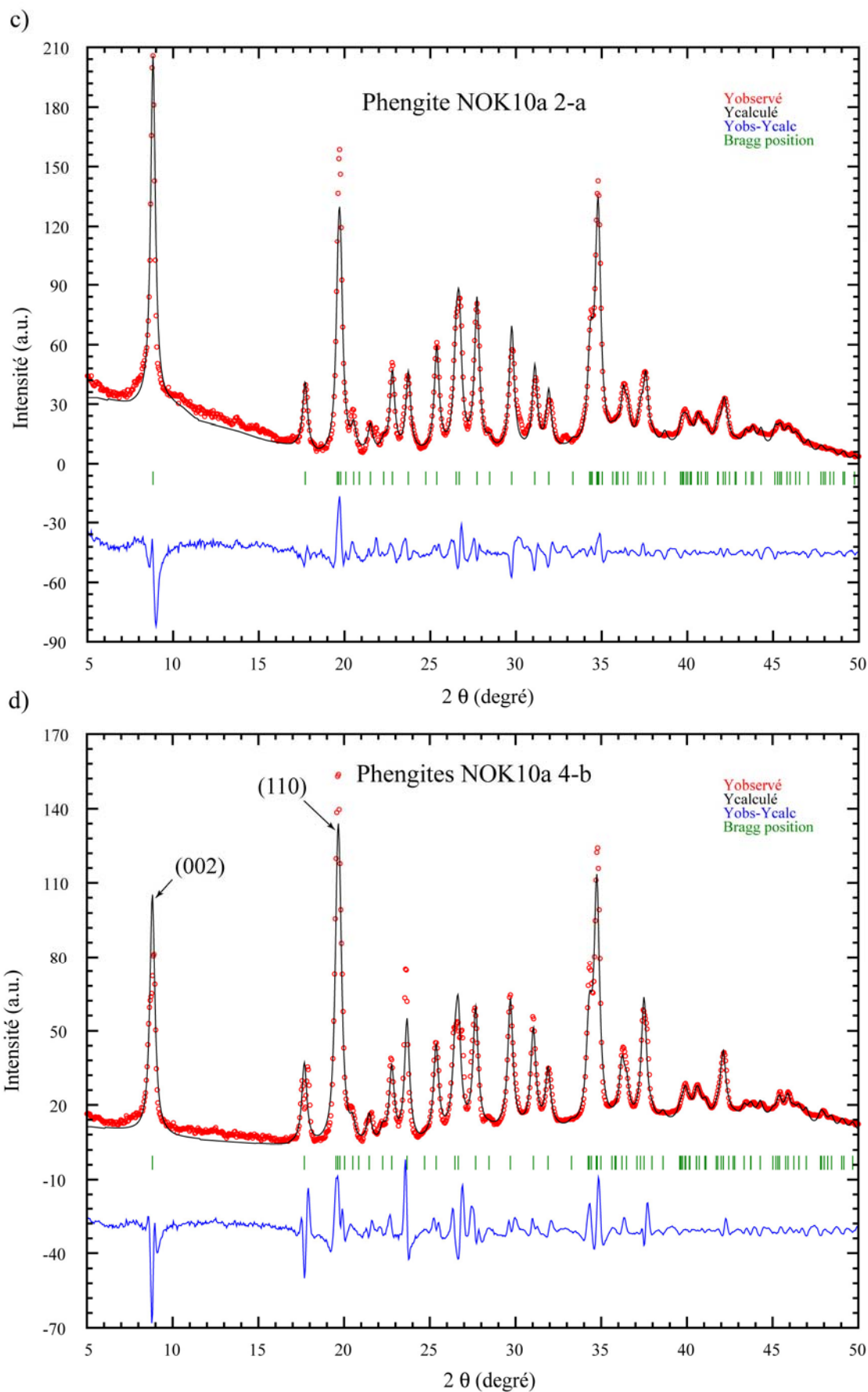


Figure VI-2 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus pour quatre fractions de phengites de l'échantillon NOK10a (a) fraction 2+a, (b) fraction 2+b, (c) fraction 2-a et (d) fraction 4-b. L'intensité du signal en unité arbitraire (a.u.) est reportée en fonction de l'angle 2θ exprimé en degré. Sur chaque figure, le spectre observé (Y observé), calculé après affinement des paramètres de maille (Y calculé), la différence entre le spectre observé et calculé (Yobs-Ycalc), et la position des plans de réflexion (Bragg position) sont représentés.

Les mesures, ainsi que l'affinement des paramètres de maille ont été effectués par Philippe Dieudonné au Service Commun Diffraction X de l'Université Montpellier II. Le détail de la procédure analytique est donné dans l'annexe 1 (§I.6). L'affinement des paramètres de maille s'effectue par itération en appliquant des valeurs arbitraires pour les paramètres a , b , c et β , et en donnant le groupe d'espace supposé. Un logiciel (Fullprof) calcule ensuite un spectre théorique pour ces paramètres jusqu'à obtenir la meilleure adéquation possible entre le spectre calculé et le spectre observé. Les résultats sont donnés dans le tableau VI-2 et les figures VI-2a à d.

III.2 Résultats et interprétation

Les quatre spectres de diffraction obtenus pour ces fractions de phengite (Figure VI-2) sont très similaires, et présentent des pics bien définis et très étroits. Les différences qui peuvent être observées au niveau des hauteurs de pics ne sont pas significatives. Elles traduisent le fait que les poudres analysées ne sont pas forcément composées d'un empilement aléatoire des minéraux. En effet, les micas en tant que minéraux tabulaires auront tendance à s'empiler préférentiellement selon les plans basaux (002). Ce phénomène conduit à l'obtention d'anneaux de diffusion non homogènes (l'intensité sera plus prononcée selon deux quartiers symétriques des anneaux). Ainsi, suivant la façon dont sont orientés les plans par rapport au faisceau de rayons X incident, l'intensité obtenue pour un même plan de réflexion sera variable. C'est ce qui peut être observé par exemple pour la fraction 4-b pour laquelle les intensités maximales entre les plans (002) et (110) sont inversées par rapport aux autres fractions (Figure VI-2d).

La comparaison entre les spectres de diffraction obtenus pour les fractions de phengite de l'échantillon NOK10a et les spectres de diffraction théoriques pour les différents polytypes des micas dioctaédriques donnés par Bailey (1984) nous informe que ces phengites sont caractéristiques du polytype 2M1. Ce polytype est typique des muscovites, caractérisées par une faible substitution phengitique, présentes dans les roches métamorphiques de tout grade (Sassi et al., 1994 ; Guidotti & Sassi, 1998a). Ceci est en accord avec les concentrations en éléments majeurs mesurées à la sonde électronique dans les phengites de l'échantillon NOK10a (Chap. 3, §II.3.c). Les muscovites présentant une substitution phengitique plus importante sont généralement caractérisées par le polytype 3T dans les roches de haute pression (Stoeckhert, 1985 ; Amisano-Canesi et al., 1994 ; Sassi et al., 1994 ; Guidotti & Sassi, 1998a).

Le fait que les pics de réflexion obtenus soient bien individualisés et très étroits, signifie que les fractions de phengite analysées ne sont pas composées d'un mélange entre plusieurs espèces minérales, ce qui aurait été le cas si les pics avaient été larges ou dédoublés. Le premier pic correspond au plan de réflexion (002) pour lequel des valeurs de $d_{(002)}$ entre 10.012 et 10.036 Å sont mesurées. Ces valeurs sont intermédiaires entre les valeurs des pôles purs muscovite (10.06 Å) et paragonite (9.6 Å), mais très proches du pôle pur muscovite (Bailey, 1984). Ces différentes observations signifient que les micas étudiés correspondent à une solution solide entre un pôle pur muscovite et un pôle pur paragonite suffisamment uniforme à l'échelle cristalline pour être défini par un unique pic de réflexion pour le plan (002). L'étendue de la solution solide entre muscovite et paragonite pour les phengites analysées (Na# entre 0.2 et 0.3 au cœur des grains ; Chap. 3, §II.3.c ; Tableau III-4) est en accord avec le solvus muscovite-paragonite pour les conditions de pression et de température atteinte durant le métamorphisme éclogitique dans la nappe de Lindås (*c.* $T > 650^{\circ}\text{C}$ et $P > 15\text{kbar}$; Ahn et al., 1985 ; Guidotti et al., 1994 ; Goggon & Holland, 2002). La même conclusion avait déjà été établie par Boundy et al. (1997a) pour des phengites analysées dans d'autres échantillons prélevés dans la nappe de Lindås.

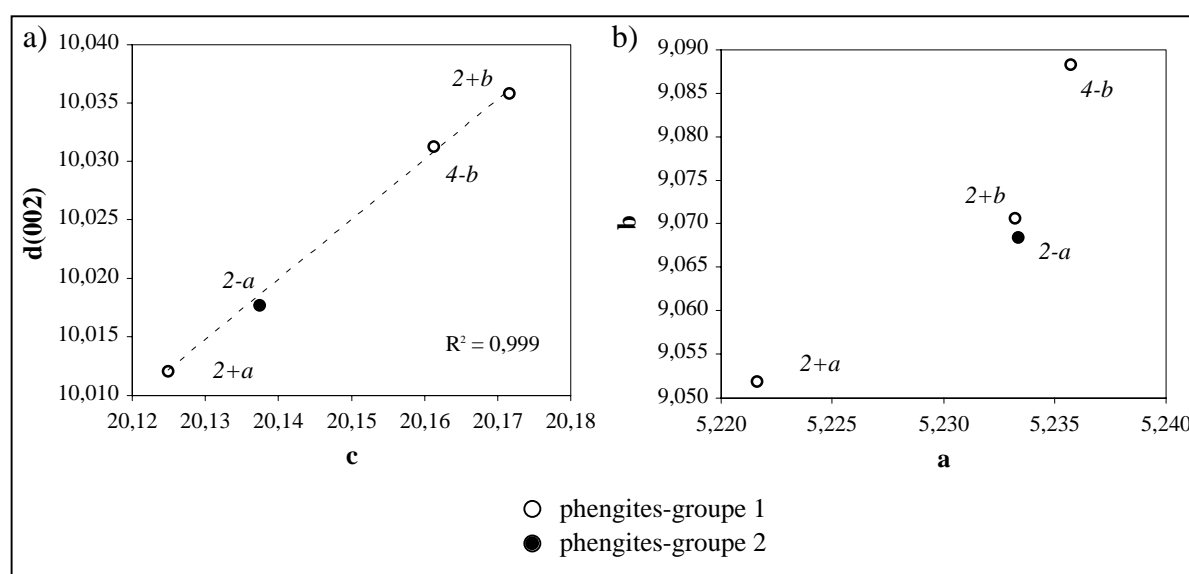


Figure VI-3 : Diagrammes de corrélation entre les paramètres de maille (valeurs en Å) (a) $d(002)$ vs. c et (b) b vs. a où sont reportées les valeurs obtenues pour les quatre fractions de phengites analysées de l'échantillon NOK10a et classées selon les groupes définis lors de l'analyse isotopique Rb/Sr.

Après affinement des paramètres de maille, une très bonne corrélation est obtenue entre les spectres théoriques calculés et les spectres observés, ce qui renforce l'affirmation qu'il n'y a pas de mélange entre plusieurs espèces minérales dans les fractions de phengites analysées.

De plus, on obtient une très bonne corrélation dans un diagramme $d_{(002)}$ (observé) vs. c (calculé) ($R^2 = 0.999$; Figure VI-3a), ce qui confirme la qualité de l'affinement des paramètres de maille. En effet, ces deux paramètres sont reliés théoriquement par la relation $d_{(002)} = 1/2c \sin \beta$.

Les résultats ne montrent cependant pas de différences significatives entre la fraction 2-a appartenant au groupe 2 préalablement défini et les autres fractions issues du groupe 1 (Figures VI-3a et b). Par conséquent, les compositions moyennes en éléments majeurs des phengites du groupe 2 ne sont pas très différentes des compositions moyennes en éléments majeurs des phengites du groupe 1. Ou bien les différences sont trop faibles pour entraîner des variations importantes au niveau de la structure cristallographique de ces phengites. Ceci est en accord avec les données obtenues à la sonde électronique, à partir desquels nous avons montré que les champs des phengites des lentilles de quartz et celui des phengites associées aux épidotes se recouvraient en grande partie.

IV Analyse des $\delta^{18}\text{O}$ de fractions de phengite des échantillons NOK10a et NOK10d

IV.1 Introduction

IV.1.a Principe de la méthode

La théorie des échanges des isotopes stables a été décrite pour la première fois par Urey (1947) et Bigeleisen et Mayer (1947), et a été revue et approfondie par de nombreux auteurs (e.g. Javoy, 1977 ; Clayton, 1981 ; O'Neil, 1986 ; Hoefs, 1997 ; Criss, 1999 ; Chacko et al., 2001 ; Cole & Chakraborty, 2001). La présentation simplifiée de cette méthode qui est proposée ici a été établie sur la base des références citées précédemment.

L'étude des isotopes stables vise à évaluer le fractionnement entre deux isotopes lors de processus géologiques. Un fractionnement entre deux isotopes est possible quand leur différence de masse est supérieure à quelques pourcents. En effet, chaque isotope est animé d'un mouvement vibrationnel, donc d'une aptitude à se déplacer, dont la fréquence est fonction inverse de la masse. Par conséquent, les isotopes les plus lourds vont réagir moins vite lors de réactions mettant en jeu des échanges isotopiques, ou migrer plus lentement lors

de processus d'ordre cinétique comme la diffusion. En raison de la faible variation naturelle des rapports isotopiques et de l'ampleur des fractionnements expérimentaux, le fractionnement entre deux isotopes est généralement exprimé par la variation du delta (δ) en pour mille où les rapports isotopiques sont normalisés à un standard, tel que :

$$\delta = ((R_{\text{ech}}/R_{\text{std}})-1)*10^3$$

R = isotope lourd / isotope léger

R_{ech} = rapport isotopique de l'échantillon analysé

R_{std} = rapport isotopique du standard considéré

Pour l'oxygène, on s'intéresse au fractionnement entre les isotopes ^{18}O et ^{16}O ($R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) qui est comparé et normalisé au standard SMOW (« standard Mean Ocean Water », $R_{\text{SMOW}} = 2.0052 \cdot 10^{-3}$), déduit du rapport isotopique de l'eau de mer (Craig, 1961). Le delta est noté $\delta^{18}\text{O}$ dans ce cas. Afin de décrire le fractionnement des isotopes de l'oxygène entre différentes phases d'un système lors des processus géologiques, un coefficient de fractionnement α est introduit tel que :

$$\alpha_{(a-b)} = R_a/R_b$$

où $\alpha_{(a-b)}$ est le coefficient de fractionnement entre les phases a et b, R_a est le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ mesuré dans la phase a et R_b le rapport isotopique mesuré dans la phase b.

Le fractionnement des isotopes entre deux phases a et b est également décrit par $\Delta_{(a-b)} = \delta_a - \delta_b$.

Lors des réactions minéralogiques, le fractionnement des isotopes de l'oxygène entre les différentes phases d'un système est fonction de la température et indépendant de la pression d'après la relation :

$$\ln K = \ln \alpha = A + B/T^2$$

où K est la constante d'équilibre, A et B des constantes, et T la température exprimée en kelvin.

Dans les faits, les constantes A et B varient légèrement en fonction de la température de telle sorte que K tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu (ce qui correspond à un fractionnement maximal) et vers 1 pour une température infinie (ce qui correspond à une absence de fractionnement). Cependant A et B sont suffisamment invariantes sur une petite gamme de température pour être considérées comme des constantes. Connaissant la valeur des constantes A et B pour une paire de minéraux donnés, la température d'équilibre entre ces

deux phases peut alors être calculée. Les géothermomètres ainsi obtenus sont cependant basés sur l'hypothèse qu'un équilibre complet a été atteint entre les phases durant, ou juste après la cristallisation des phases, et que les phases ne se sont pas rééquilibrées durant le refroidissement. Si ce n'est pas le cas, les fractionnements isotopiques peuvent être l'expression d'effets cinétiques (diffusion post-cristallisation) aussi bien que d'effets d'équilibre (fractionnement entre deux phases au moment de la cristallisation en fonction de la température). Les constantes A et B ont été déterminées empiriquement pour un grand nombre de paires de minéraux pour des gammes de température données (voir par exemple les travaux précurseurs de Bottinga & Javoy, 1973, 1975 ; review récente dans Chacko et al., 2001). Pour un aperçu plus complet de l'utilisation des isotopes stables en géothermométrie se référer à Valley (2001). Il est important de noter toutefois que la composition chimique des phases peut avoir une influence sur le fractionnement des isotopes et par conséquent, que pour des compositions chimiques différentes, certaines phases n'auront pas les mêmes valeurs de constantes A et B. En effet, la nature de la liaison chimique dans les phases impliquées est un facteur des plus importants contrôlant les fractionnements isotopiques. Une règle générale est que l'isotope lourd ira préférentiellement dans la phase où il possèdera la liaison la plus forte. A titre d'exemple, le quartz est le minéral contenant le plus de ^{18}O et la magnétite le moins. En effet, l'oxygène est principalement lié de façon covalente dans le quartz et de façon ionique dans la magnétite. En conséquence de ce phénomène, la substitution de cations dans les sites dominés par des liaisons ioniques (par exemple le site octaédrique) dans les silicates a seulement un effet secondaire sur la liaison de l'oxygène, et le fractionnement isotopique de l'oxygène entre des silicates voisins est généralement faible. Par contre, la substitution de cations dans des sites qui ont des liaisons covalentes (site tétraédrique) peut résulter en des fractionnements importants de l'oxygène (série des plagioclases par exemple, où Al se substitue à Si dans le site tétraédrique). En outre, le quartz étant la phase qui fractionne le plus les isotopes de l'oxygène, les paires employées en géothermométrie utilisent généralement le quartz et un autre minéral.

L'étude des isotopes stables de l'oxygène est également appliquée pour tracer et quantifier la participation éventuelle de fluides au cours des processus métamorphiques (par exemple : Valley, 1986 ; Schiestedt & Matthews, 1987 ; Baker et al., 1989 ; Cartwright & Valley, 1991 ; Cartwright, 1994 ; Khon & Valley, 1994 ; Henry et al., 1996 ; Van Wyck et al., 1996 ; Templeton et al., 1998 ; Zheng et al., 1999 ; Skelton et al., 2002 ; Cartwright & Barnicoat, 2003 ; Fu et al., 2003). En effet, les fluides métamorphiques ont généralement une signature

isotopique distincte de celle des roches encaissantes, et la participation de ces fluides dans les réactions métamorphiques entraîne une modification plus ou moins importante de la signature isotopique du matériel imprégné.

IV.1.b Données antérieures sur l'arc de Bergen

VanWyck et al. (1996) ont effectué des mesures des rapports isotopiques de l'oxygène dans les éclogites de l'Arc de Bergen. Dans cette étude, les $\delta^{18}\text{O}$ d'un grand nombre d'éclogites et de granulites adjacentes ont été mesurés afin d'évaluer l'implication des fluides sur la signature isotopique en oxygène des roches. Les résultats montrent que, dans la plupart des cas, les éclogites hydratées présentent des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ légèrement plus élevées (supérieurs de 0.5‰ environ au maximum) que les granulites initiales ($\delta^{18}\text{O}$ moyen des éclogites = 6.55‰, et $\delta^{18}\text{O}$ moyen des granulites = 6.38‰). Le fluide éclogitisant responsable de cette variation serait caractérisé par un $\delta^{18}\text{O}$ de 8-10‰, suggérant qu'il provient de la déshydratation de métasédiments plutôt que du manteau (Van Wyck et al., 1996). Ces auteurs ont également mesuré les $\delta^{18}\text{O}$ des différentes phases présentes dans les éclogites : $\delta^{18}\text{O}$ de grenats entre 5.31-5.93‰, $\delta^{18}\text{O}$ d'omphacites entre 5.41 et 5.69‰ et $\delta^{18}\text{O}$ de phengites entre 6.09 et 6.99‰. Les fractionnements mesurés entre les différents minéraux au sein d'un même échantillon ne sont pas compatibles avec un fractionnement survenu lors de la cristallisation pour un système à l'équilibre. Par conséquent il existe un déséquilibre isotopique entre les différentes phases minérales présentes dans les éclogites. Celui-ci peut être soit initial (déséquilibre au moment de la cristallisation), soit postérieur en raison d'échanges isotopiques ultérieurs entre minéraux et fluides. L'héritage des grenats de la paragenèse granulitique initiale constitue une première explication possible aux déséquilibres observés, ceux-ci ayant préservé leur signature isotopique caractéristique de l'assemblage granulitique (les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans les grenats des granulites sont entre 5.24-5.87‰). Van Wyck et al. (1996) proposent cependant que les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans les phengites traduisent des interactions tardives entre ces minéraux et le fluide éclogitisant évolué.

IV.1.c Application au problème étudié

Des études récentes ont proposé d'utiliser les isotopes de l'oxygène pour évaluer les déséquilibres isotopiques qui peuvent être la cause de l'obtention d'âges sans signification

géologique par les méthodes Sm/Nd et Rb/Sr (e.g. Zheng et al., 2002). Par exemple, ces auteurs proposent que comme la diffusion de l'oxygène dans les grenats est plus rapide que celle du Nd, si un déséquilibre isotopique en oxygène est observé entre les paires de minéraux omphacite-grenat utilisés pour les datations Sm/Nd, alors il n'existe que très peu de chance pour que ces minéraux aient atteint l'équilibre isotopique en Nd au moment de leur cristallisation. Cette corrélation étant valable dans le cas où l'équilibre isotopique en oxygène n'est pas atteint au moment de la cristallisation, et non dans le cas où le système serait perturbé tardivement post cristallisation.

Dans le cas du système Rb/Sr appliqué aux phengites il n'existe pas de mesures directes de la diffusion du Sr dans les phengites comme nous l'avons reporté dans le chapitre 1 (§II.2.d). Cependant les mesures de diffusion du strontium et de l'oxygène effectuées sur d'autres minéraux du groupe des micas (biotite et phlogopite ; Giletti, 1991 ; Fortier & Giletti, 1991 ; Hammouda & Cherniak, 2000) suggèrent que la diffusion du Sr est plus rapide que celle de l'oxygène dans les micas. Par conséquent le raisonnement appliqué au système Sm/Nd pour la paire grenat-omphacite ne peut être appliqué dans le cadre des datations Rb/Sr sur phengites. Le raisonnement inverse peut cependant être formulé : si l'équilibre isotopique en Sr n'est pas atteint entre les phengites d'un échantillon au moment de la cristallisation, il n'y a que très peu de chance pour que l'équilibre ait été atteint pour les isotopes de l'oxygène. Un déséquilibre isotopique évident a été mis en évidence entre les phengites des deux échantillons étudiés (Chap. V, §II), cependant à ce stade de l'étude nous n'avons pas encore formulé d'hypothèse quand à l'origine de ce déséquilibre, nous avons seulement mis en évidence une corrélation entre les caractéristiques isotopiques des phengites et la réaction minéralogiques dont elles étaient issues (Chap. V, §II ; Chap. VI, §II).

Pour l'étude des isotopes de l'oxygène dans les échantillons étudiés, nous avons choisi dans un premier temps d'analyser les fractions de phengites qui avaient déjà fait l'objet d'études isotopiques Rb/Sr, des éléments en trace et de diffraction des rayons X. Ces analyses ont été effectuées dans le but de tester plusieurs hypothèses dont l'interaction possible avec un fluide, l'existence de déséquilibre ou de processus de diffusion différents pour les phengites appartenant aux différents groupes d'âge (révélés lors de l'analyse isotopique Rb/Sr). Les autres phases minérales de la paragenèse éclogitique de ces échantillons n'ont pas été analysées, mais feront peut-être l'objet d'une étude postérieure à ce travail de thèse. Les mesures reportées ont été effectuées par Pierre Agrinier au Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables à l'IPG (Paris). Le détail de la procédure analytique employée est donné dans l'annexe 1 (§I.5).

IV.2 *Résultats et interprétations*

IV.2.a Mesures

Quatre fractions de phengite correspondant aux phengites du groupe 1 de l'échantillon NOK10a ont été analysées (fractions 2+a, 2+b, 4b et 1-a), ainsi que deux fractions du groupe 2 (fractions 2-a et 2-b) et une fraction de phengites du groupe 3 (fraction 1-b). Cinq fractions de phengite de l'échantillon NOK10d ont également été analysées (fractions 1-, 2+a, 2+b, 4+b et 4+d). Les résultats sont compilés dans le tableau VI-3 et peuvent être visualisés sur la figure VI-4. Les erreurs indiquées correspondent à la déviation standard entre deux mesures effectuées sur une même fraction. Dans certains cas, une seule mesure a été effectuée et par conséquent, aucune erreur n'est reportée. L'erreur maximale obtenue lors de ces analyses étant de 0.18‰, cette valeur sera adoptée pour les analyses non dupliquées lors de la discussion des résultats.

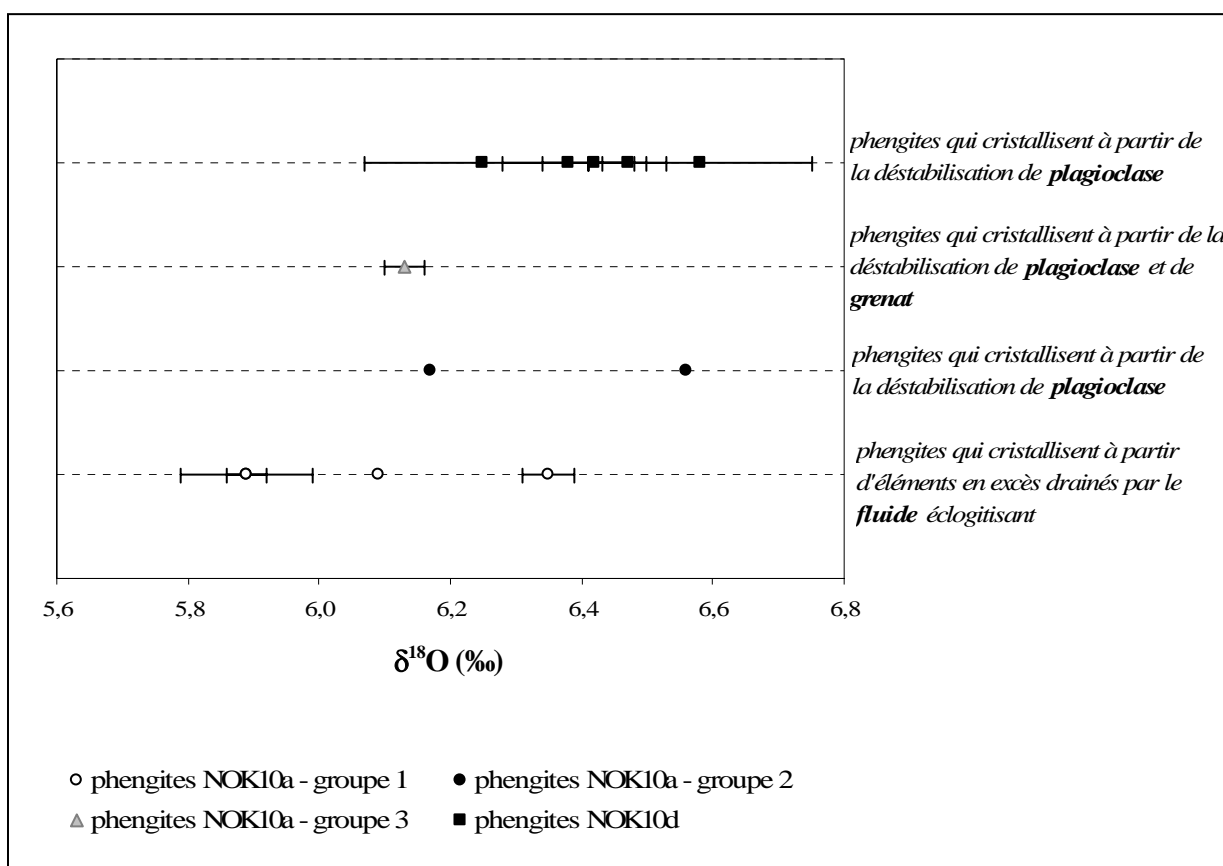


Figure VI-4 : Valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ mesurées pour différentes fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d. Les fractions de phengites de l'échantillon NOK10a sont classées selon les groupes définis lors des analyses isotopiques Rb/Sr. Le mode de cristallisation des différents types de phengite est également rappelé.

IV.2.b Résultats

Les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ obtenus pour les phengites de l'échantillon NOK10a sont très dispersées, entre 5.89 et 6.56‰, mais également très différentes au sein d'un même groupe :

- Pour les phengites du groupe 1, les valeurs obtenues s'échelonnent entre 5.89 et 6.35‰ (moyenne de 6.06‰ sur quatre fractions) ce qui représente un fractionnement maximal de 0.46‰ entre deux fractions, deux fois supérieur à la marge d'erreur maximale.
- Seules deux fractions de phengite du groupe 2 ont été analysées et les valeurs obtenues pour ces deux fractions sont de respectivement 6.56‰ et de 6.17‰, ce qui représente un fractionnement de 0.39‰ entre ces deux fractions, supérieur également à la marge d'erreur maximale de 0.18‰. Ces valeurs toutefois ne se distinguent pas clairement des valeurs obtenues pour les phengites du groupe 1 malgré une valeur moyenne plus élevée de 6.37‰ mais obtenue seulement sur deux fractions, contre quatre fractions pour les phengites du groupe 1.
- La valeur de 6.13 ± 0.03 ‰ obtenue pour la fraction de phengites 1-b est dans la gamme des valeurs obtenues pour les autres fractions.

Pour l'échantillon NOK10d, les valeurs obtenues pour les cinq fractions de phengites s'échelonnent de 6.25 à 6.58‰, et sont plus élevées en moyenne (moyenne de 6.42‰) que celles obtenues pour les fractions de phengites de l'échantillon NOK10a (moyenne de 6.15‰ pour les sept fractions). La moyenne obtenue pour les fractions de phengite de cet échantillon est également proche de celle obtenue pour les phengites du groupe 2 de l'échantillon NOK10a (6.37‰).

L'ensemble des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ obtenus pour les fractions de phengite des deux échantillons sont comparables aux valeurs reportées par Van Wyck et al. (1996) pour des phengites des éclogites de la nappe de Lindås ($\delta^{18}\text{O}$ entre 6.09 et 6.99‰).

IV.2.c Discussion des résultats

Trois critères sont généralement considérés pour tester l'équilibre isotopique en oxygène entre différentes phases minérales d'un système (Valley, 1986):

- 1- Il n'y a pas de fractionnement inverse observé entre les différentes phases minérales.
Par exemple les grenats possèdent des $\delta^{18}\text{O}$ plus bas que les omphacites (e.g. Zheng et al., 1999). Si le phénomène inverse est constaté, ces minéraux sont en déséquilibre.
- 2- Une concordance des températures obtenues par différentes paires de minéraux doit être observée. Si les différentes températures obtenues sont très dispersées, il existe un déséquilibre isotopique entre les différentes phases du système.
- 3- On ne doit pas observer de large fractionnement inhabituel entre les différentes phases du système.

C'est sur la base des critères 1 et 2 que Van Wyck et al. (1996) ont mis en évidence les déséquilibres isotopiques en oxygènes entre les différentes phases minérales des éclogites et granulites de la nappe de Lindås. Pour notre étude, comme nous avons mesuré uniquement les $\delta^{18}\text{O}$ dans des phengites, nous ne pouvons pas calculer des températures d'« équilibre » entre les phengites et un autre minéral. Cependant étant donné la dispersion des $\delta^{18}\text{O}$ obtenus pour les différentes fractions de phengites, si nous avons effectué les calculs pour chaque fraction de phengite couplée à une fraction de quartz par exemple, nous aurions vraisemblablement obtenu des gammes très larges de températures. Par conséquent, nous pouvons affirmer que les variations de $\delta^{18}\text{O}$ mesurés dans les différentes fractions de phengites des deux échantillons étudiés traduisent un déséquilibre isotopique entre les phengites elles-mêmes.

Nous avons vérifié cependant que les différences de $\delta^{18}\text{O}$ n'étaient pas liées à des variations de composition chimique entre les différentes fractions de phengite. En effet, des variations de composition peuvent jouer sur les forces de liaisons entre l'oxygène et les autres cations ce qui peut entraîner des variations dans le fractionnement du ^{18}O par rapport au ^{16}O (e.g. O'Neil, 1986 ; Chacko et al., 2001). Nous n'avons malheureusement pas d'analyse directe de la composition en éléments majeurs des fractions de phengite analysées. Les données disponibles sont les teneurs en éléments en traces et des données de diffractions X pour certaines fractions de phengites de l'échantillon NOK10a. Nous avons reporté les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ obtenus pour les différentes fractions de phengites en fonction des concentrations en Rb, Sr ou Ba, ou encore en fonction du paramètre b. Ces diagrammes de corrélation sont présentés dans les figures VI-5a à d. Dans les diagrammes $\delta^{18}\text{O}$ vs. Rb, Sr et Ba (Figures VI-5a à c),

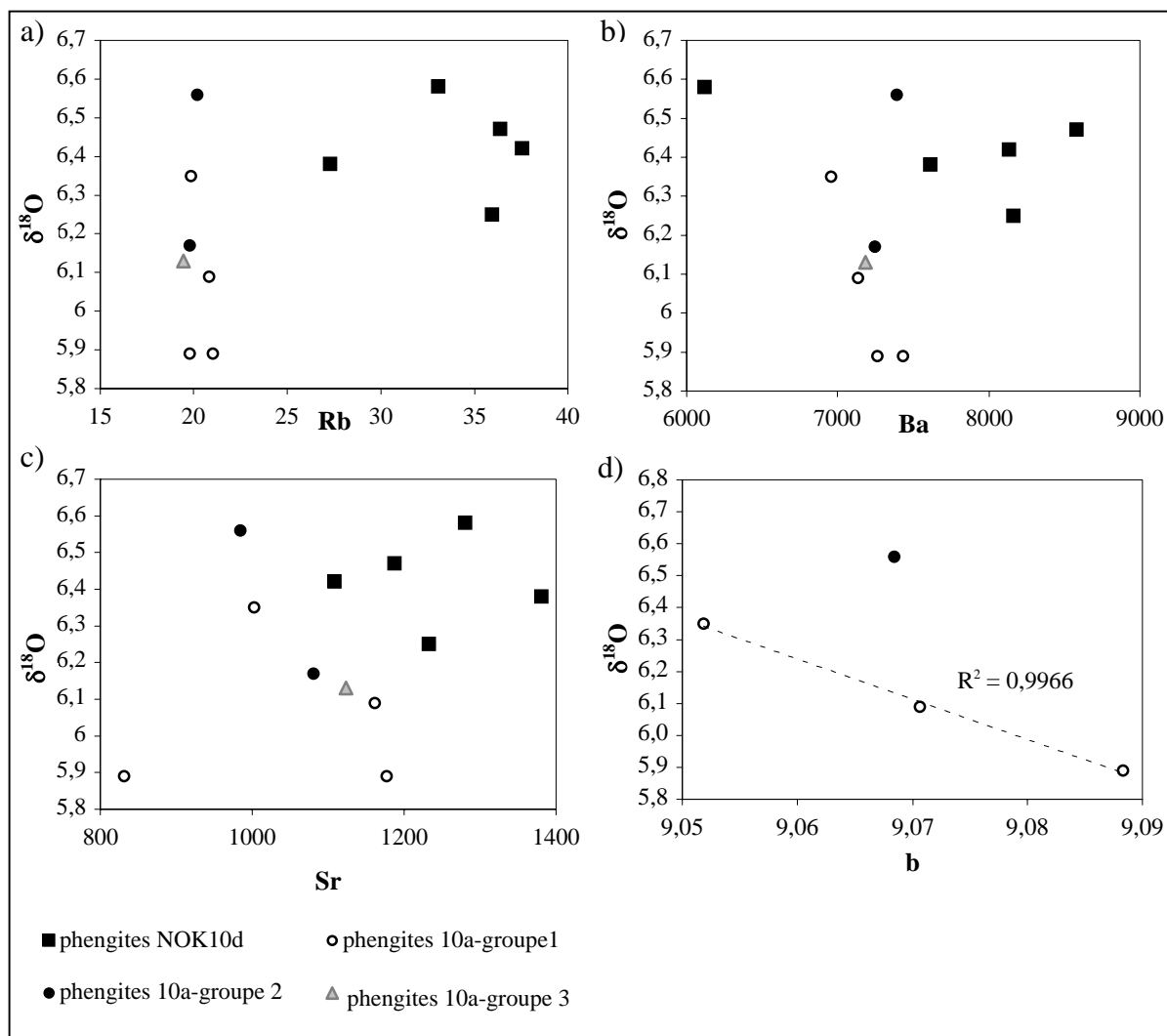


Figure VI-5 : Diagrammes de corrélation $\delta^{18}\text{O}$ vs. Rb (a), Ba (b), Sr (c) et b (d), où sont reportées les analyses de différentes fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d. Les fractions de phengites de l'échantillon NOK10a sont classées selon les groupes définis lors des analyses isotopiques Rb/Sr.

aucune corrélation claire n'est observée. Dans le diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. b, les trois fractions de phengites du groupe 1 de l'échantillon NOK10a s'alignent sur une même droite de corrélation ($R^2 = 0,997$), et la fraction de phengites du groupe 2 se situe à l'extérieur de cette droite de corrélation. Cette observation pourrait suggérer un éventuel contrôle compositionnel sur les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ mesurées pour les phengites du groupe 1. Cependant cette observation concerne seulement trois fractions, et est en contradiction avec l'absence de corrélation révélée pour les LILEs sur un nombre plus important de fractions. Par conséquent, il serait risqué de conclure à ce niveau de l'étude que les variations des valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ observées dans les fractions de phengites sont représentatives des variations de composition chimique de celles ci. Une telle affirmation nécessiterait une étude de ce type plus exhaustive.

Par conséquent, nous considérons que les variations de $\delta^{18}\text{O}$ des différentes fractions de phengites traduisent un déséquilibre isotopique au sein des populations de phengite des deux échantillons étudiés. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer les déséquilibres isotopiques observés.

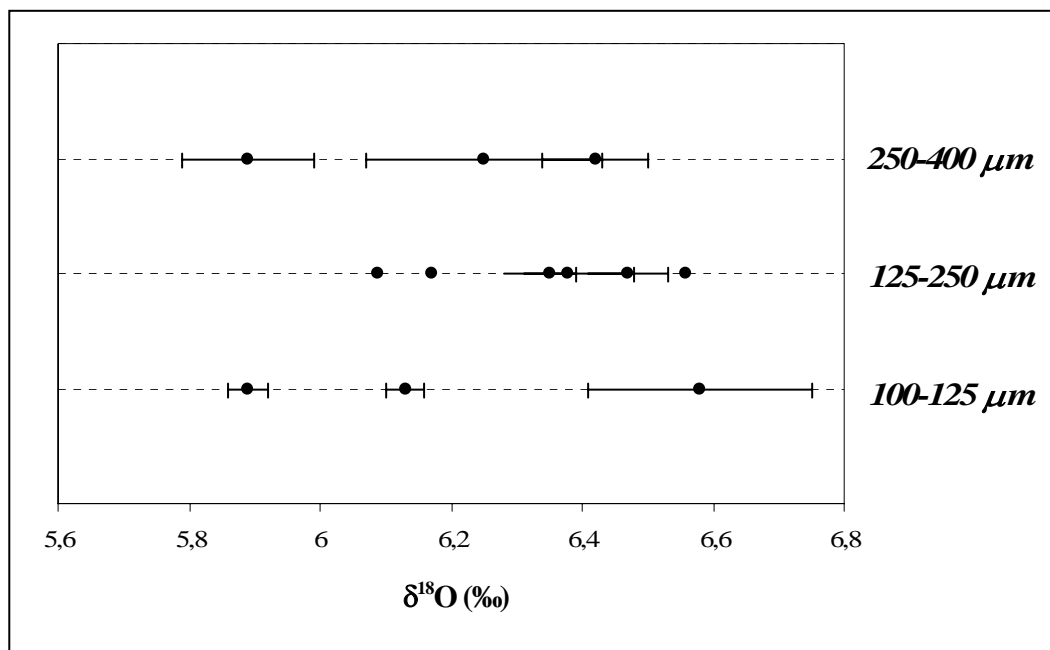


Figure VI-6 : Valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés pour différentes fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d reportées en fonction de la granulométrie des fractions analysées.

La première hypothèse concerne un déséquilibre isotopique acquis au moment de la cristallisation. En effet, Zheng et al. (2002) ont démontré que certaines réactions minéralogiques n'étaient pas favorables au rééquilibrage isotopique. Par exemple, ces auteurs montrent qu'au cours de la réaction $\text{Pl} + \text{Di} = \text{Grt} + \text{Omp} + \text{Qtz}$, les grenats vont hériter du $\delta^{18}\text{O}$ des plagioclases et les omphacites du $\delta^{18}\text{O}$ des diopsides. Dans ce cas, les grenats et omphacites ne sont pas à l'équilibre isotopique au moment de leur cristallisation. Pour nos échantillons, nous avons montré que les phengites cristallisaient selon différentes réactions minéralogiques en fonction des sites texturaux dans lesquelles elles étaient localisées. Dans l'échantillon NOK10a, les phengites du groupe 1 ont précipité avec du quartz à partir d'éléments en excès drainés par les fluides, les phengites du groupe 2 ont cristallisé selon la réaction $\text{pl} + \text{H}_2\text{O} = \text{ep} + \text{ph} + \text{ky} + \text{qtz} \pm \text{ab}$, et les phengites du groupe 3 selon la réaction $\text{pl} + \text{grt I} + \text{H}_2\text{O} = \text{omp} + \text{ph} + \text{ky}$. Dans l'échantillon NOK10d, les phengites ont cristallisé selon la réaction $\text{pl} + \text{H}_2\text{O} = \text{ep} + \text{ph} + \text{qtz} \pm \text{ab}$. Il est intéressant de noter que les phengites issues

de la déstabilisation de plagioclase seul (phengites du groupe 2 de l'échantillon NOK10a et phengites de l'échantillon NOK10d) sont celles qui présentent les $\delta^{18}\text{O}$ les plus élevés avec des moyennes proches de 6.37 et 6.42‰ respectivement (Figure VI-4). Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ observées entre les différentes fractions de phengites pourraient alors refléter différents modes de cristallisation, et traduire l'existence de microdomaines (comme cela a déjà été mis en évidence par les analyses des éléments en trace et des éléments majeurs ; Chap. 3 et Chap. 4) au sein d'un échantillon. Pour tester cette hypothèse plus précisément il serait intéressant de mesurer les $\delta^{18}\text{O}$ « in situ » dans les phengites et dans les phases auxquelles elles sont associées dans les différents sites texturaux. Ce type d'analyse est possible (à la sonde ionique par exemple) et pourrait être envisageable dans des temps ultérieurs. Elle nécessite toutefois la calibration préalable de standards de micas de haute pression.

La deuxième hypothèse concerne des interactions plus ou moins importantes avec le fluide éclogitisant, et est celle proposée par Van Wyck et al. (1996). Cependant ces auteurs ont proposé sur la base de leur étude que le fluide possède un $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de 8-10‰ supérieur aux valeurs mesurées dans les éclogites ou les granulites de la nappe de Lindås qui sont de l'ordre de 6 à 7‰ (Van Wyck et al., 1996). Dans ce cas, les phengites les plus touchées par les interactions avec ce fluide devraient présenter les $\delta^{18}\text{O}$ les plus élevés. Or nous avons montré que dans l'échantillon NOK10a, les phengites du groupe 1 qui précipitent directement à partir du fluide éclogitisant possèdent les $\delta^{18}\text{O}$ les plus bas (entre 5.89 et 6.35‰, moyenne de 6.06‰). Par conséquent les variations de $\delta^{18}\text{O}$ observés entre les différentes fraction de phengites des échantillons étudiés ne peuvent être expliquées par des interactions variables avec le fluide au moment de la cristallisation. Par contre les différences peuvent toujours refléter des interactions différentielles post cristallisation. Cependant l'étude pétrologique n'a pas mis en évidence une altération plus importante des phengites qui ont cristallisé à partir de la déstabilisation des plagioclases (qui présentent les $\delta^{18}\text{O}$ les plus élevés ; Figure VI-4) par rapport aux phengites des lentilles de quartz. Encore une fois, effectuer des mesures « in situ » des rapports de l'oxygène permettrait de tester ces hypothèses. En effet, si les variations de $\delta^{18}\text{O}$ observées reflètent des interactions tardives entre les fluides et les phengites, nous devrions observer des zonations au sein des phengites reflétant le rééquilibrage en $\delta^{18}\text{O}$ des phengites avec les fluides par diffusion volumique. A ce niveau nous pouvons déjà tester cette hypothèse en regardant les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la granulométrie des fractions de phengite analysées. Sur la figure VI-6, les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ ont été reportées en fonction de la

granulométrie des fractions analysées. Sur cette figure, aucune corrélation entre la taille des grains et les $\delta^{18}\text{O}$ n'est observée, ce qui n'est pas en faveur d'un rééquilibrage des phengites par diffusion volumique (e.g. Valley, 2001).

V Synthèse des observations

Les analyses effectuées à la sonde électronique de grains de phengite isolés des différentes fractions de phengites de l'échantillon NOK10a nous ont permis de vérifier que les compositions en éléments majeurs de ces grains étaient compatibles avec les interprétations formulées précédemment quant à la nature des phengites composant les trois groupes définis lors des analyses isotopiques Rb/Sr. A savoir : que les fractions de phengite du groupe 1 étaient concentrées en phengites ayant cristallisé dans les lentilles de quartz, que celles du groupe 2 étaient concentrées en phengites ayant cristallisé dans les zones à épidotes et que celles du groupe 3 étaient concentrées en phengites ayant cristallisées en bordure de grenat.

Ainsi, au vu des âges obtenus par la méthode Rb/Sr pour les différents populations de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d, les phengites présentant les déséquilibres isotopiques les plus importants (les âges apparents les plus vieux) sont les phengites ayant cristallisé à partir de la déstabilisation des plagioclases selon la réaction simplifiée $\text{pl} + \text{H}_2\text{O} = \text{ep} + \text{ph} + \text{qtz}$. L'âge apparent obtenu pour les phengites de l'échantillon NOK10d est de 694 ± 49 Ma, et celui obtenu pour les phengites du groupe 2 de l'échantillon NOK10a est de 672 ± 180 Ma. Les phengites ayant cristallisé dans les lentilles de quartz à partir d'éléments en excès drainés par les fluides présentent l'âge le plus proche de l'âge de l'éclogitisation (c. 425Ma), avec un âge apparent de 457 ± 71 Ma obtenu pour les fractions de phengite du groupe 1 de l'échantillon NOK10a concentrées en phengites des lentilles de quartz. Les résultats obtenus lors de la mesure des rapports isotopiques de l'oxygène dans les différentes fractions de phengites des deux échantillons semblent montrer que de la même façon, les phengites ayant cristallisé à partir de la déstabilisation des plagioclases présentent les $\delta^{18}\text{O}$ les plus élevés (entre 6.17 et 6.58‰, moyenne de 6.37‰ dans l'échantillon NOK10a et de 6.42‰ dans l'échantillon NOK10d), et les phengites des lentilles de quartz possèdent les $\delta^{18}\text{O}$ les plus bas (entre 5.89 et 6.35‰, moyenne de 6.06‰ dans l'échantillon NOK10a).

Un autre fait important pour l'interprétation des données géochronologiques est fourni par l'étude des phengites de l'échantillon NOK10a par diffraction des rayons X. Lors de cette étude, nous avons montré que les spectres obtenus étaient caractéristiques d'une fraction

composée d'une espèce minérale unique : les phengites. Par conséquent les âges apparents « trop vieux » des phengites obtenus par la méthode Rb/Sr ne peuvent être expliqués par le mélange entre deux populations minérales, dont une serait héritée d'un événement plus ancien (granulitique par exemple) et aurait préservé ses caractéristiques isotopiques lors de l'éclogitisation. Excepté bien sûr, si ces deux populations ont exactement les mêmes spectres de diffraction. Cependant cette possibilité semble exclue étant donné qu'il n'y a pas de phengites dans la paragenèse granulitique précurseur.

***C**hapitre 7 :*

*Synthèse et interprétation des
données géochronologiques*

I	Synthèse des chapitres précédents	291
I.1	<i>Comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Sm/Nd et Ar/Ar.....</i>	291
I.1.a	Evolution d'un système isotopique au cours d'un refroidissement	292
I.1.b	Evolution d'un système isotopique au cours d'un réchauffement ou durant une histoire polymétamorphique	292
I.2	<i>Etude des éclogites de la nappe de Lindås (Arc de Bergen, Norvège)</i>	294
I.2.a	Rappels des données de la littérature	294
I.2.b	Rappels des principaux résultats obtenus lors des analyses de la composition chimique des échantillons étudiés	298
II	Interprétation des données géochronologiques Rb/Sr	304
II.1	<i>Rappel des résultats</i>	304
II.2	<i>Hypothèses pouvant expliquer le déséquilibre isotopique en Rb/Sr dans les échantillons étudiés..</i>	306
II.2.a	hypothèse 1 : fermeture diachrone des différentes phases d'un système	306
II.2.b	Hypothèse 2 : perturbation tardive d'un système à l'équilibre	307
II.2.c	Hypothèse 3 : mélange entre minéraux de plusieurs générations	309
II.2.d	Hypothèse 4 : héritage des compositions isotopiques des minéraux précurseurs.....	310
II.3	<i>Modèle de rééquilibrage isotopique partiel.....</i>	311
II.3.a	t_0 : éclogitisation – dt	312
II.3.b	t_1 : eclogitisation	313
II.3.c	de t_2 : éclogitisation + dt, à t_3 : actuel	317
II.4	<i>Les facteurs critiques influençant les rééquilibrages isotopiques Rb/Sr</i>	318
II.4.a	t_2 : éclogitisation + dt, les limites des processus de diffusion.....	318
II.4.b	Les limites du processus d'homogénéisation au moment de la recristallisation	321
II.5	<i>Conclusion</i>	325
III	Interprétation des données géochronologiques Ar/Ar	327
III.1	<i>Rappel des résultats</i>	327
III.2	<i>Discussion des excès d'argon.....</i>	328
III.2.a	Caractérisation des excès d'argon	328
III.2.b	Origine des excès d'argon	329
III.2.c	Significations des variations de concentration d'argon en excès	330
III.2.d	Evacuation des excès d'argon par diffusion volumique.....	331
III.3	<i>Conclusion</i>	332
III.3.a	Le problème des excès d'argon dans les roches de haute pression	332
III.3.b	Comparaison des âges Rb/Sr et Ar/Ar des phengites	333
IV	Discussion des données géochronologiques Sm/Nd	334
IV.2	<i>Avant propos</i>	334
IV.3	<i>Le problème des inclusions et les expériences de lessivage</i>	334
IV.4	<i>La résistance du système Sm/Nd dans les grenats au cours du métamorphisme éclogitique.....</i>	335

I Synthèse des chapitres précédents

1.1 Comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Sm/Nd et Ar/Ar

Dans l'introduction de ce mémoire de thèse constitué par une synthèse des informations disponibles dans la littérature quant à l'application des différentes méthodes géochronologiques (géochronologie Rb/Sr, Sm/Nd et Ar/Ar en particulier) et leur compréhension, un certain nombre de points d'interrogation a été formulé qui pouvait avoir des conséquences directes sur l'interprétation des données géochronologiques obtenues par les différents radiochronomètres utilisés. Un âge obtenu par des datations absolues utilisant différents radiochronomètres correspond au temps qui s'est écoulé entre la fermeture du système (t_0) et le moment où est effectuée la mesure des rapports isotopiques (t_{act}) qui conduira au calcul de l'âge. Cet âge n'aura une signification géologique que si le système était à l'équilibre isotopique au moment de la fermeture des systèmes radiométriques pour les différentes phases minérales utilisées, et si le système n'a subi aucune perte ou aucun gain d'isotopes radiogéniques depuis sa fermeture initiale. On caractérise un équilibre isotopique par le fait que les différentes phases (minérales) présentes au sein du système considéré (échantillon) possèdent le même rapport isotope radiogénique/isotope naturel à t_0 . Ce rapport dit "initial" correspond aux rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans le cadre des méthodes Rb/Sr et Sm/Nd. Dans le cas de datations Ar/Ar, la condition de cet équilibre supposera l'absence d' $^{40}\text{Ar}^*$ en excès au moment de la fermeture du système ou apporté ultérieurement après la fermeture du système (le rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ initial correspond au rapport atmosphérique égale à 295.5. Deux cas distincts ont été abordés au cours de cette discussion, pour lesquels le comportement des systèmes isotopiques est contrôlé par différents paramètres :

- 1) le premier cas est celui de l'évolution d'un système isotopique au cours d'un simple refroidissement de la roche;
- 2) le second cas concerne l'évolution d'un système isotopique ayant subi un réchauffement ou une histoire polymétamorphique.

I.1.a Evolution d'un système isotopique au cours d'un refroidissement

Dans le premier cas qui représente la situation la plus simple, les différentes phases du système considéré se ferment aux échanges isotopiques à différents moments, lors du refroidissement, en fonction des températures de fermeture qui les caractérisent. Celles-ci sont fonction d'un grand nombre de paramètres tels que la température du pic métamorphique, le taux de refroidissement, la distance de diffusion effective, la composition modale de la roche, la granulométrie, la porosité, ou encore la composition chimique des différentes phases du système (cf. Chap. 1, §II.2.e). Ainsi, pour un élément donné, comme les différentes phases minérales d'une roche se ferment à différents moments au cours d'un refroidissement, l'ensemble des phases du système enregistre un déséquilibre isotopique initial. Par conséquent, une datation basée sur la méthode isochrone (Rb/Sr ou Sm/Nd par exemple) effectuée en utilisant différentes phases minérales d'une même roche nous fournira un âge apparent intermédiaire entre l'âge de la fermeture des différentes phases du système, et donc difficilement interprétable en tant qu'âge associé à une température spécifique. Toutefois, lors d'un refroidissement rapide ou dans le cas où les différentes phases minérales utilisées possèdent des températures de fermeture similaires à la marge d'erreur près, cet âge apparent sera très proche de l'âge réel pour une température donnée. En pratique, un bon moyen de remédier à ce problème est d'analyser différentes fractions d'une même espèce minérale pour laquelle il a été démontré qu'il n'existait qu'une génération unique dans la roche étudiée. Ainsi l'âge obtenu par l'alignement des différentes fractions dans un diagramme isochrone, doit correspondre à l'âge de fermeture de l'espèce minérale considérée. Si on connaît la température de fermeture du système isotopique utilisé pour l'espèce minérale considérée, on pourra alors relier un âge géochronologique à une température lors du refroidissement enregistré par la roche (thermochronologie). Dans la mesure où le trajet P-T est bien connu, on pourra également associer à cet âge une valeur de pression, et donc en déduire une profondeur. Si cette approche est adoptée pour différents systèmes isotopiques ou sur différentes espèces minérales possédant des températures de fermeture variables, il sera alors possible d'estimer des taux de refroidissement ou des vitesses d'exhumation pour la roche étudiée.

I.1.b Evolution d'un système isotopique au cours d'un réchauffement ou durant une histoire polymétamorphique

Le deuxième cas représente une situation plus complexe au niveau du comportement des systèmes isotopiques. En effet lors d'un réchauffement ou au cours d'une histoire polymétamorphique, les systèmes isotopiques vont être sujets à des rééquilibrages isotopiques. Au cours de ces processus, les effets de la désintégration radioactive, enregistrés par les systèmes durant une période de temps donnée précédant la réouverture des systèmes, seront effacés. Dans cette situation, un nombre important de facteurs va influencer le rééquilibrage isotopique du système. Il existe de nombreux exemples pour lesquels il a été démontré que la diffusion volumique pure des isotopes contrôlée par la température seule n'était pas toujours un processus suffisant pour permettre le rééquilibrage isotopique des systèmes tels que les systèmes Rb/Sr et Sm/Nd, et ce, même dans des conditions de températures supérieures aux températures de fermeture théoriques des systèmes. Pour ces exemples, l'absence de recristallisation, de déformation, ou de circulation de fluides favorisant la redistribution des éléments dans le système, sont autant de facteurs généralement invoqués pour expliquer le rééquilibrage incomplet des systèmes isotopiques (Chap. 1, §II.3.b ; e.g. Vershure et al., 1980 ; Mørk & Mearns, 1986 ; Inger & Cliff, 1994 ; Santos Zalduegui et al., 1995 ; Glodny et al., 1998 ; Villa, 1998 ; Müller et al., 1999 ; Khün et al., 2000 ; Chavagnac et al., 2001 ; Maurel et al., 2003). En plus de ces trois facteurs, la présence d'inclusions réfractaires au sein du réseau cristallin de minéraux néoformés et ayant préservées, en partie, leurs caractéristiques isotopiques héritées de leur histoire antérieure est un processus qui a été proposé de nombreuses fois pour expliquer des déséquilibres isotopiques observés en particulier pour les systèmes Sm/Nd et Lu/Hf (Chap. 1, §II.3.b ; e.g. Vance & O'Nions, 1992 ; Vance & Holland, 1993 ; Zhou & Hensen, 1995 ; Hensen & Zhou, 1995 ; De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Luais et al., 2001). Pour le système Sm/Nd, l'existence de déséquilibres isotopiques a également été expliqué par la nature des réactions minéralogiques mises en jeu lors de la recristallisation et qui ne permettent pas toujours de redistribuer de façon homogène les éléments au sein du système (Chap. 1, §II.3.b ; e.g. Mørk & Mearns, 1986 ; Thöni & Jagoutz, 1992 ; Duchêne, 1993 ; Günther & Jagoutz, 1994 ; Jagoutz, 1995 ; Cliff et al., 1998).

Cas particulier du système $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Le comportement du système géochronologique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ basé sur la désintégration du ^{40}K en $^{40}\text{Ar}^*$ présente certaines différences par rapport aux systèmes géochronologiques Rb/Sr et Sm/Nd en raison de la nature particulière de l'argon. En effet, l'argon appartenant à la famille des gaz rares est un élément inerte, donc non lié dans le réseau cristallin des minéraux au sein desquels il est produit. Par conséquent lors des processus de rééquilibrage isotopique, le comportement de l'argon est dicté principalement par la solubilité de celui-ci dans les différentes phases du système (minéraux et phase fluide ; Kelley, 2002). Par exemple lors d'un événement métamorphique, l'argon radiogénique accumulé dans le système suite à la désintégration du ^{40}K devra être extrait du système pour que celui-ci soit remis à zéro. Dans le cas contraire ou dans le cas où l'argon n'est pas entièrement évacué, un excès d'argon (argon hérité) persiste dans le système et contribue à vieillir l'âge apparent du dernier événement métamorphique obtenu lors des datations. De plus, des excès d'argon peuvent également être introduits tardivement dans le système par circulation de fluides par exemple. Pour ce système, encore une fois, la diffusion volumique thermiquement activée n'est pas suffisante pour évacuer l'argon radiogénique préalablement accumulé, et la déformation, ainsi que la circulation de fluides sont deux facteurs fréquemment invoqués pour favoriser l'évacuation de l'argon radiogénique en excès dans le système et permettre ainsi l'enregistrement d'âges géochronologiques vrais (e.g. Verschure et al., 1980 ; Chopin & Maluski, 1980 ; Chopin & Monié, 1984 ; Wijbrans & McDougall, 1986 ; Costa & Maluski, 1988 ; Kelley, 1988 ; Monié, 1990 ; Hammerschmidt & Frank, 1991 ; Phillips, 1991 ; Scaillet, 1992 ; West & Lux, 1993 ; Lo & Onstott, 1995 ; Scheuber et al., 1995 ; Krischner et al., 1996 ; Hames & Cheney, 1997 ; Reddy & Potts, 1999 ; Agard et al., 2002 ; Maurel et al., 2003 ; De Jong, 2003).

1.2 Etude des éclogites de la nappe de Lindås (Arc de Bergen, Norvège)

1.2.a Rappels des données de la littérature

Objectifs de cette étude

La synthèse effectuée précédemment met en évidence que les facteurs contrôlant le comportement des systèmes isotopiques sont nombreux (paramètres contrôlant la diffusion volumique, histoire tectonométamorphique des roches considérées). Cependant, l'importance

relative des différents facteurs invoqués n'a jamais véritablement été évaluée. C'est pourquoi au cours de cette thèse, nous avons voulu travailler sur des roches ayant subi une histoire métamorphique complexe, au cours de laquelle une déformation active et la circulation de fluides avaient été mises en évidence. Ceci dans le but d'évaluer le plus précisément possible le rôle de ces paramètres dans le rééquilibrage isotopique par rapport à d'autres paramètres tels que par exemple la composition modale et la composition chimique des roches étudiées.

Formation des éclogites de la nappe de Lindås

Ainsi notre choix s'est porté sur les éclogites affleurant dans la nappe de Lindås au sein de l'arc de Bergen en Norvège. De nombreuses études ont montré que ces éclogites se sont formées durant l'orogénèse calédonienne, lors de la subduction de la marge Baltique sous la plaque Laurentia, grâce à l'imprégnation des granulites originelles anhydres par un fluide hydraté le long de zones de faiblesse créées par une déformation d'abord cassante (fracturation hydraulique), puis ductile intense (Chap. 2, §II.5 ; e.g. Austrheim & Griffin, 1985 ; Austrheim, 1986, 1990 ; Jamtveit et al., 1990 ; Andersen et al., 1991a,b ; Klaper, 1991 ; Boundy et al., 1992 ; Erambert & Austrheim, 1993 ; Austrheim & Boundy, 1994 ; Austrheim et al., 1997 ; Bjørnerud et al., 2002 ; Kühn, 2002).

Contraintes temporelles

Les deux événements métamorphiques à l'origine de la conversion d'une unité originellement composée de roches de la série anorthositique en granulites dans un premier temps puis partiellement en éclogites dans un second temps sont séparés de 500Ma (Figure VII-1). L'événement granulitique est daté à c. 930 Ma (Chap. 2, §II.7.b ; Tableau II-2) par la datation de zircons du faciès granulitique par la méthode U/Pb (Bingen et al., 1998 ; 2001). L'événement éclogitique est daté à c. 425Ma (Chap. 2, §II.7.c ; Tableau II-2) par la datation de zircons du faciès éclogitique par la méthode U/Pb (Bingen et al., 1998, 2001 ; Kühn, 2002), par des datations Rb/Sr et Sm/Nd de pegmatites issues de la fusion partielle des granulites suite à leur imprégnation par des fluides hydratés lors de l'éclogitisation (Kühn,

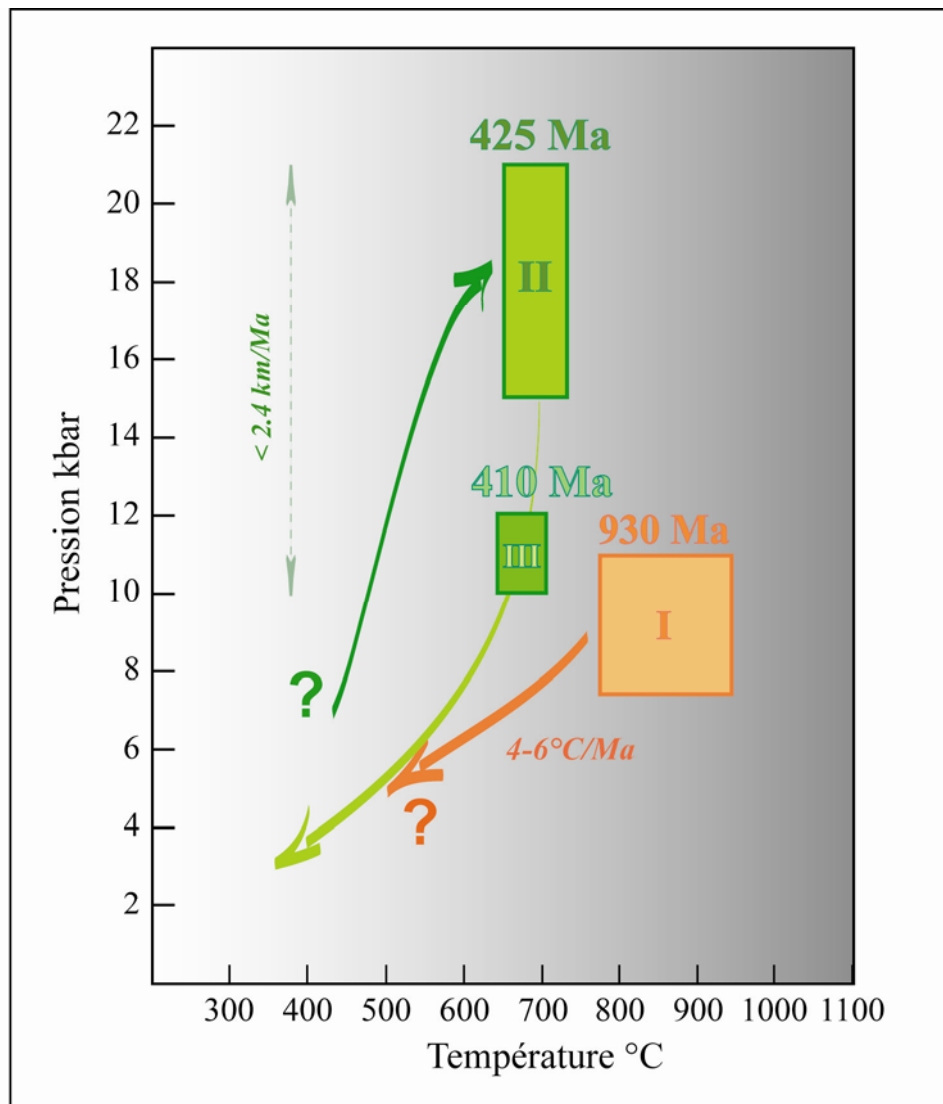


Figure VII-1 : Trajet pression-température-temps des roches de la nappe de Lindas (Arc de Bergen, Norvège) du Grenvillien au Calédonien. Les estimations des conditions pression-température sont issues des travaux de Austrheim & Griffin (1985), Jamtveit et al. (1990), Boundy et al. (1996) et Khün, (2002). I - granulitisation, datée à c. 930 Ma (Bingen et al., 1998, 2001), II - éclogitisation, datée à c. 425 Ma (Bingen et al., 1998, 2001 ; Kühn, 2002 ; Glodny & Austrheim, 2002) et III - amphibolitisation, datée à c. 410 Ma (Austrheim & Raheim, 1981 ; Austrheim, 1990 ; Bingen et al., 2001 ; Glodny & Austrheim, 2002). Le taux de refroidissement des granulites ainsi que la vitesse d'exhumation estimée pour les éclogites sont reportés.

2002) et enfin par des datations Rb/Sr et Sm/Nd de veines à quartz du faciès éclogitique qui ont précipité dans des zones de faiblesse suite au lessivage d'éléments en excès issus des réactions métamorphiques d'éclogitisation et transportés par le fluide éclogitisant (Glodny et Austrheim., 2002).

Informations rapportées sur le comportement des systèmes radiochronométriques durant le métamorphisme éclogitique Calédonien

Dans la nappe de Lindås, des lherzolites granulitisées ont été épargnées par la déformation et les circulations de fluides durant le métamorphisme calédonien et n'ont donc pas été converties en éclogites. Ces lherzolites contiennent des phlogopites du faciès granulitique, ce qui a rendu possible des datations Rb/Sr de ces roches (Kühn et al., 2000). Dans cette étude, on voit que les minéraux du faciès granulitique n'ont pas subi de rééquilibrage isotopique lors de leur transfert dans des conditions éclogitiques (température minimale de 650°C pour une pression minimale de 14.5Kbar ; Austrheim & Griffin, 1985 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002). Les âges obtenus sont plus jeunes (entre 882 et 835 Ma ; Kühn et al., 2000) que l'âge généralement retenu pour la granulitisation (c. 930Ma ; Bingen et al., 1998, 2001), mais en accord avec un taux de refroidissement maximal de 4.5°C Ma⁻¹ si on considère le pic en température du métamorphisme granulitique placé à 800°C (Austrheim & Griffin, 1985 ; Kühn, 2002) et une température de fermeture minimale des phlogopites pour le système Rb/Sr de 350°C (e.g. Vershure et al., 1980 ; Del Moro et al., 1982 ; Hammouda & Cherniak, 2000). Le taux de refroidissement ainsi obtenu est en accord avec un taux de refroidissement de 4°C Ma⁻¹ calculé par ailleurs par Burton et al. (1995) pour les granulites de l'arc de Bergen (Chap. 2, §II.7.b). Ces observations ont permis de proposer que l'absence de recristallisation associée à une déformation pénétrative et à la percolation de fluides n'avaient pas permis un rééquilibrage isotopique du système Rb/Sr dans les phlogopites lors de l'événement éclogitique calédonien.

Dans la littérature dédiée aux éclogites de l'Arc de Bergen, une seule étude concerne des datations Sm/Nd et Rb/Sr effectuées directement sur les éclogites (Cohen et al., 1998). Dans cet article, un diagramme isochrone Sm/Nd et un diagramme isochrone Rb/Sr regroupent les rapports isotopiques obtenus pour différentes phases minérales composant une éclogite de type IV (cf. classification des éclogites Chap. 2, §II.2.b). Les résultats obtenus témoignent d'un fort déséquilibre isotopique entre les différentes phases du système, les âges obtenus étant définis avec une marge d'erreur importante en raison de la forte dispersion des fractions

minérales analysées dans le diagramme isochrone (un âge de 507 ± 109 Ma est obtenu par la méthode Sm/Nd, et un âge de 421 ± 68 Ma est obtenu par la méthode Rb/Sr).

Choix des échantillons étudiés

Suite aux différentes observations relevées sur le comportement des systèmes isotopiques lors du métamorphisme éclogitique enregistré par les roches de la nappe de Lindås, nous avons sélectionné pour notre étude, deux échantillons d'éclogite provenant de zones fortement déformées montrant l'évidence de la circulation de fluides, et pour lesquelles les recrystallisations ayant opérées dans le faciès éclogitique étaient complètes (le critère principal étant la disparition totale des plagioclases granulitiques). Ceci afin d'évaluer le rôle des facteurs : recrystallisation, déformation et circulation de fluides, dans le rééquilibrage isotopique. De plus, les deux échantillons étudiés sont issus de protolithes distincts, afin de comparer l'importance relative de la composition modale et de la composition chimique des roches par rapport aux trois facteurs cités précédemment. Un premier échantillon, NOK10a, a été prélevé en bordure d'un boudin granulitique partiellement éclogitisé (le cœur du boudin a préservé l'assemblage granulitique, mais sa bordure est entièrement recrystallisée par des minéraux du faciès éclogitique). Il est issu d'un protolithe de type anorthosite et présente une composition modale dominée par des épidotes et du disthène et est relativement pauvre en phengite. Le second échantillon NOK10d a été prélevé au cœur d'une zone de cisaillement éclogitique et est issu d'un protolithe de type gabbro. La composition modale de cet échantillon est dominée par les phengites et les épidotes, le disthène est absent dans cet échantillon en raison de la teneur plus faible en aluminium de cet échantillon ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 16.8\%$ dans l'échantillon NOK10d et 22.4% dans l'échantillon NOK10a ; Tableau III-1).

I.2.b Rappels des principaux résultats obtenus lors des analyses de la composition chimique des échantillons étudiés

Approche adoptée

Lors de ce travail, une étude pétrologique et en éléments en trace détaillée de nos échantillons a été effectuée afin de contraindre, le plus précisément possible, la nature des réactions minéralogiques mises en jeu, et l'influence des fluides et de la déformation sur la répartition

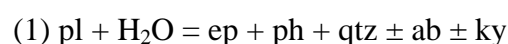
des éléments au sein du système. Les différentes phases minérales ont été analysées à la sonde électronique, et classées selon les sites texturaux dans lesquels elles ont cristallisé. De plus l'analyse "in situ" des éléments en trace par LA-ICP-MS, couplée à des analyses de fractions minérales séparées par ICP-MS et à des expériences de lessivage sur ces fractions minérales nous ont apporté un grand nombre d'informations quant à la mobilité des éléments au cours de cet événement métamorphique.

Informations apportées par les analyses des roches totales

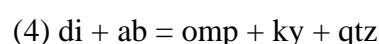
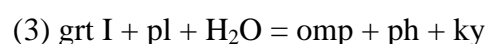
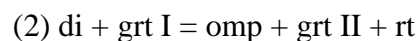
Avant l'analyse spécifique des différentes phases minérales, des analyses globales des éléments majeurs et des éléments en trace ont été effectuées sur nos échantillons. Ceci dans le but d'estimer si nos échantillons avaient été soumis à un lessivage en certains éléments ou alors avaient été enrichis en certains éléments en raison de la circulation d'un fluide hydraté durant l'éclogitisation. Différentes études basées sur l'analyse géochimique de la composition des granulites et des éclogites de la nappe de Lindås ont montré qu'il n'existait pas de variation de composition significative entre les granulites initiales et les éclogites malgré la participation d'un fluide hydraté lors des réactions d'éclogitisation (Chap. 2, §II.6 ; Matthey et al., 1994 ; Rockow et al., 1997). Seule une augmentation nette de la quantité d'eau présente dans le système a été signalée (Rockow et al., 1997). Cependant, localement (à l'échelle de l'affleurement), les fluides ont permis de redistribuer les éléments en excès issus des réactions d'éclogitisation (principalement la silice et en bien moindre quantité, le potassium, le sodium et les LILEs, mais aussi le calcium issu de la déstabilisation des scapolites). Ces éléments ont été transportés par les fluides et ont précipité dans des zones de faiblesse (dans des fractures, ou en bordure des zones de cisaillement) pour former des veines de quartz ou des marbres métasomatiques (Jamtveit et al., 1990 ; Matthey et al., 1994 ; Rockow et al., 1997 ; Boundy et al., 2002). La comparaison entre les compositions chimiques de nos échantillons, et les données publiées pour des granulites et des éclogites issues de protolithes distincts disponibles dans la littérature (Rockow et al., 1997) nous a permis de montrer que nos échantillons ne présentaient pas de signe d'un lessivage particulier en certains éléments ni d'un enrichissement, excepté un enrichissement probable en baryum pour l'échantillon NOK10d qui pourrait provenir de la déstabilisation des scapolites.

Progression de l'éclogitisation dans les échantillons NOK10a et NOK10d

Les deux échantillons étudiés (NOK10a et NOK10d) présentent une recristallisation totale des plagioclases et diopsides granulitiques dans le faciès éclogitique, avec la préservation cependant de structures héritées de l'événement granulitique (Chap. 3). Par exemple, dans l'échantillon NOK10a, des coronites formées d'un cœur de pyroxène et d'une couronne de grenat cristallisés dans le faciès granulitique sont préservées. Les pyroxènes situés au cœur présentent un début de recristallisation dans le faciès éclogitique signalé par la formation d'aiguilles d'épidote au sein de leur réseau cristallin. Les grenats, par contre, sont restés stables dans le faciès éclogitique, seule leur bordure a été consommée en partie pour participer aux réactions d'éclogitisation dans l'échantillon NOK10a. Dans l'échantillon NOK10d, un grenat secondaire du faciès éclogitique a cristallisé en bordure des grenats granulitiques préservés. De plus, dans les deux échantillons, le litage granulitique originel souligné par une alternance de lits à diopside et grenat (nommé grenat I) et de lits à plagioclase a été préservé, les minéraux du faciès granulitique ayant cependant été remplacés par un assemblage stable dans les conditions éclogitiques. Les plagioclases sont convertis en épidote + phengite + quartz \pm albite \pm disthène selon la réaction :



Les diopsides et une partie des grenats I ont été remplacés par l'assemblage omphacite \pm grenat II \pm disthène \pm phengite \pm quartz \pm rutile selon les réactions :



Les réactions (3) et (4) sont observées dans l'échantillon NOK10a et la réaction (2) dans l'échantillon NOK10d.

La nature des protolithes de ces deux échantillons et donc leur composition chimique globale a provoqué la formation d'assemblages minéralogiques légèrement différents pour ces deux échantillons. Ainsi, des grenats secondaires éclogitiques sont absents de la paragenèse éclogitique de l'échantillon NOK10a issu d'un protolithe de type anorthosite, et le disthène est absent de la paragenèse éclogitique de l'échantillon NOK10d issu d'un protolithe de type gabbro. De plus, les phengites représentent une phase dominante de l'assemblage éclogitique de l'échantillon NOK10d et une phase minoritaire de l'échantillon NOK10a.

Composition chimique des minéraux éclogitiques

L'analyse des éléments majeurs et des éléments en trace des différentes phases minérales composant ces échantillons a révélé que la composition chimique des minéraux éclogitiques était fortement dépendante de la nature des réactions minéralogiques ayant conduit à leur formation, et donc de la composition chimique des minéraux granulitiques dont ils sont issus (Chap. 3 et 4). Par exemple, les phengites cristallisées en bordure des grenats selon la réaction (3) impliquant la déstabilisation des grenats I, sont plus riches en Fe et Mg et HREE que celles ayant cristallisé selon la réaction (1) impliquant la déstabilisation des plagioclases (Figure VII-2). De même, les épidotes cristallisées dans la foliation à partir des plagioclases selon la réaction (1), et les épidotes qui apparaissent dans les coronites à partir de la déstabilisation des diopsides présentent des distinctions claires au niveau de leur composition en éléments majeurs et en éléments en trace qui sont attribuées à une différence de nature des minéraux précurseurs. De plus, des grains de phengite voisins dans l'assemblage éclogitique et issus des mêmes réactions minéralogiques présentent des variations de composition les uns par rapport aux autres, montrant qu'ils ont hérité des hétérogénéités à petite échelle de l'assemblage granulitique précurseur.

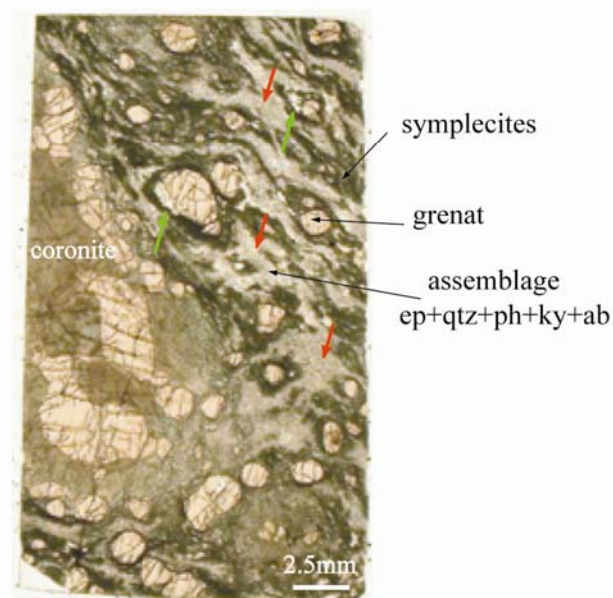
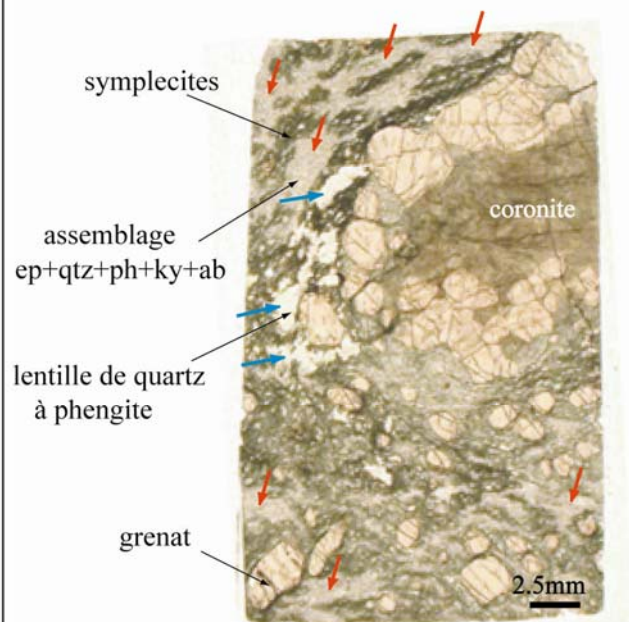
Ces observations traduisent l'existence de microdomaines d'équilibre au sein des échantillons (e.g. Messiga et al., 1995 ; Guidotti & Sassi, 1998a ; Sassi et al., 2000 ; Zack et al., 2002). Ainsi la composition des minéraux secondaires éclogitiques est contrôlée localement par la composition de microdomaines au sein desquels ils cristallisent.

Redistribution des éléments au cours du métamorphisme éclogitique

L'ensemble des observations décrites précédemment (héritage des structures granulitiques, préservation des hétérogénéités de composition de l'assemblage originel, variation de composition des minéraux éclogitiques en fonction de la nature des réactions minéralogiques et des minéraux impliqués, existence de microdomaines d'équilibre) nous montre que les fluides et la déformation associés au métamorphisme éclogitique n'ont pas entraîné de redistribution majeure et de réhomogénéisation des éléments à l'échelle de l'échantillon.

Toutefois, dans l'échantillon NOK10a, il existe des lentilles de quartz contenant des phengites et parfois des disthènes et des épidotes (Figure VII-2). Celles-ci sont localisées en bordure ou dans les ombres de pression des coronites. Ces lentilles peuvent être comparées aux veines de quartz décrites par ailleurs dans la nappe de Lindås (Austrheim & Griffin, 1985 ; Andersen et

Photographies de lames épaisses de l'échantillon NOK10a



➡ Localisation des phengites du groupe 1 :

Phengites des lentilles de quartz

Ces phengites cristallisent par **précipitation** d'éléments en excès lessivés par le **fluide** éclogitisant. Elles sont caractérisées par une **anomalie positive en Ce**

↘ Localisation des phengites du groupe 2 :

Phengites associées aux épidotes

Ces phengites cristallisent selon la réaction :

$$Pl + H_2O = Ep + Ph + Ky + Ab + Qtz$$

↗ Localisation des phengites du groupe 3 :

Phengites localisées en bordure de grenat

Ces phengites cristallisent selon la réaction :

$$Pl + Grt I + H_2O = Omp + Ph + Ky + Qtz$$

 Elles sont caractérisées par un **enrichissement en HREE** par rapport aux autres phengites

Figure VII-2 : Photographie de lames épaisses où est reportée la localisation des différents types de phengites identifiés dans l'échantillon NOK10a.

al., 1990 ; Jamtveit et al., 1990 ; Boundy et al., 1992 ; Kühn, 2002 ; Glodny & Austrheim, 2002). Ces lentilles se forment à partir de la précipitation d'éléments en excès drainés par les fluides à l'échelle de l'échantillon (Jamtveit et al., 1990 ; Matthey et al., 1994 ; Rockow et al., 1997). Les phengites dans ces lentilles sont caractérisées par une anomalie positive en Ce qui traduit le caractère très oxydant du fluide éclogitisant. L'existence de ces structures, met en évidence le fait que le fluide a permis de délocaliser à l'échelle de l'échantillon, certains éléments en excès issus des réactions d'éclogitisation.

Mobilité des éléments durant le métamorphisme rétrograde amphibolitique

Nous avons montré également que les fluides avaient été des vecteurs de transport des éléments (LILEs en particulier) beaucoup plus efficaces durant la rétro-morphose des éclogites dans le faciès amphibolitique (Chap. 4). En effet, l'analyse des symplectites issues de la déstabilisation des omphacites en plagioclase et amphibole, et des phases d'altération des grenats (amphiboles sodi-calciques majoritairement), a révélé que ces phases d'altération préservaient la composition en terres rares des phases initiales (cas dans NOK10a) ou étaient enrichies en LREE par rapport à celles-ci (cas dans NOK10d). Dans les deux échantillons, ces minéraux sont beaucoup plus riches en LILEs que les minéraux dont ils sont issus. L'hypothèse émise est que les LILEs et les LREEs en excès proviennent de la déstabilisation des épidotes qui concentraient ces éléments dans d'autres sites texturaux.

Evolution de la composition du fluide au cours du métamorphisme calédonien

Un fluide hydraté est introduit dans le système apportant la composante H₂O nécessaire à la cristallisation des minéraux éclogitiques. L'introduction de ce fluide dans le système n'a pas entraîné de modification significative de la composition globale des échantillons étudiés, à l'exception du Ba dans l'échantillon NOK10a. Par conséquent le fluide éclogitisant n'était apparemment pas chargé en éléments. Au fur et à mesure de la cristallisation des minéraux hydratés (phengites et épidotes), le fluide se déshydrate, mais il se charge également en éléments en excès issus des réactions d'éclogitisation (silice et éléments alcalins majoritairement). Ceci est mis en évidence par la présence de lentilles de quartz à phengites localisées dans des zones protégées de l'échantillon NOK10a. Des grains de phengites de relativement petite taille riches en baryum ont été trouvés au contact de grains de phengites de

plus grande taille moins enrichies en Ba dans les lentilles de quartz. Ces phengites sembleraient correspondre à des phengites ayant cristallisé tardivement en équilibre avec le fluide éclogitisant évolué enrichi en Ba. Au cours du métamorphisme rétrograde dans le faciès amphibolitique, le fluide se charge en éléments issus de la déstabilisation des phases éclogitiques (principalement les LILEs pour les éléments en trace) et les redistribue au fur et à mesure entre les minéraux qui cristallisent durant la rétrogenèse (amphiboles et plagioclases). Ce modèle suit le modèle d'évolution du fluide circulant en système fermé durant le métamorphisme calédonien proposé par Kühn (2002).

II Interprétation des données géochronologiques Rb/Sr

Les résultats présentés dans le chapitre 5 sont ici discutés et interprétés grâce à l'ensemble des observations réalisées pour contraindre les systèmes étudiés.

II.1 Rappel des résultats

Les mesures des rapports isotopiques $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de différentes populations minérales des échantillons NOK10a et NOK10d montrent un fort déséquilibre isotopique entre les différentes phases des roches étudiées. Ce déséquilibre s'illustre bien par la forte dispersion des points analytiques autour d'une isochrone moyenne qui peut être calculée par le programme Isoplot (Ludwig, 2001). De plus, les âges apparents ainsi obtenus pour les deux échantillons se révèlent intermédiaires entre l'âge de l'événement éclogitique et l'âge de l'événement granulitique (âge apparent de 471 ± 19 Ma calculé pour l'échantillon NOK10a et de 547 ± 38 Ma calculé pour l'échantillon NOK10d). Des âges isochrones ont également été calculés en utilisant une population minérale unique afin de s'affranchir des problèmes de déséquilibre isotopique qui pourraient être dus à la différence de température de fermeture des phases minérales utilisées dans le premier calcul. Ainsi, plus d'une dizaine de fractions de phengites ont été séparées dans chacun des échantillons selon des critères de taille de grain, magnétisme et densité.

Les différentes fractions de phengites ainsi obtenues dans l'échantillon NOK10a ont été classées selon trois groupes définis sur la base de leurs caractéristiques en éléments en trace et isotopiques. Ces trois groupes ont directement été corrélés aux différents types de phengite mis en évidence lors de l'analyse pétrologique de cet échantillon. Ainsi, un premier groupe est

composé de fractions caractérisées par des rapports Ce_n/Ce^* plus élevés que les autres fractions de phengites analysées dans cet échantillon et ces fractions s'alignent avec un coefficient de probabilité supérieur à 99% dans un diagramme isochrone Rb/Sr (Figures V-2 et 3b). Les fractions de phengite composant ce premier groupe ont été interprétées comme étant concentrées en phengites ayant cristallisé dans les lentilles de quartz par précipitation d'éléments en excès drainés par les fluides. L'âge apparent fournit par l'alignement de ces fractions dans un diagramme isochrone est de 457 ± 71 Ma. Considérant la marge d'erreur importante obtenue pour cet âge, cet âge recouvre l'âge retenu pour l'événement éclogitique (c. 425 Ma). Un second groupe de fractions qui s'alignent également avec un coefficient de probabilité supérieur à 99% dans un diagramme isochrone a été interprété comme étant composé de fraction de phengites concentrées en phengites ayant cristallisé en association avec des épidotes à partir de la déstabilisation des plagioclases (Figure V-2). L'âge apparent fournit par l'alignement de ces fractions dans un diagramme isochrone est de 672 ± 180 Ma. Un troisième groupe est composé de deux fractions caractérisées par des concentrations plus élevées en HREE, qui ne se reportent sur aucune des deux isochrones définies précédemment (Figure V-2 et 3a). Ces fractions ont été interprétées comme étant concentrées en phengites ayant cristallisé en bordure de grenats. Dans l'échantillon NOK10d, nous avons montré qu'il n'existait qu'un seul type de phengite. Les phengites, dans cet échantillon, ont cristallisé en association avec des épidotes à partir de la déstabilisation des plagioclases granulitiques. L'ensemble des fractions de phengites analysées (12 fractions, fractions dupliquées incluses) définit une seule isochrone selon un alignement médiocre (coefficient de probabilité de 0.3%) avec un âge apparent de 694 ± 49 Ma (Figure V-4b). Cet âge, intermédiaire entre l'âge de l'éclogitisation et l'âge de la granulitisation, est très proche de celui obtenu pour le deuxième groupe de phengites de l'échantillon NOK10a qui est composé de phengites ayant cristallisé selon la même réaction minéralogique.

Il semble donc qu'il existe une relation entre le type de réaction minéralogique ayant conduit à la cristallisation des phengites, et les déséquilibres isotopiques observés. Ceci avait été démontré également lors des analyses des rapports isotopiques de l'oxygène (Chap. 6, §IV). Dans ce cas également, les $\delta^{18}O$ étaient plus élevés pour les phengites ayant cristallisé à partir de la déstabilisation des plagioclases ($\delta^{18}O$ entre 6.17 et 6.58‰, moyenne de 6.37‰ dans l'échantillon NOK10a et de 6.42‰ dans l'échantillon NOK10d) que pour celles ayant cristallisé dans les lentilles de quartz à partir de la précipitation d'éléments en excès

délocalisés par les fluides ($\delta^{18}\text{O}$ entre 5.89 et 6.35‰, moyenne de 6.06‰ dans l'échantillon NOK10a).

Dans le paragraphe suivant, nous allons discuter différentes hypothèses qui pourraient expliquer les déséquilibres isotopiques observés. Lors de cette discussion, nous ne considéreront que les phengites ayant cristallisé « in situ » (toutes les fractions de phengites de l'échantillon NOK10d, et fractions de phengites des groupes 2 et 3 dans l'échantillon NOK10a). L'interprétation des données isotopiques des phengites du groupe 1 de l'échantillon NOK10a qui ont cristallisé à partir d'éléments lessivés par le fluide éclogitisant sera discutée indépendamment.

II.2 Hypothèses pouvant expliquer le déséquilibre isotopique en Rb/Sr dans les échantillons étudiés

II.2.a hypothèse 1 : fermeture diachrone des différentes phases d'un système

Une des causes des déséquilibres isotopiques qui peuvent être observés entre différentes phases minérales au sein d'une roche, et qui a été discutée dans le paragraphe §I.1.a, est la fermeture diachrone au cours du refroidissement des différentes phases minérales présentes au sein d'une roche en fonction de leur température de fermeture.

Cependant, le fait que les âges apparents obtenus sur les populations de phengite seules des deux échantillons soient plus anciens que ceux obtenus en utilisant toutes les phases analysées dans l'échantillon considéré montre que le déséquilibre isotopique enregistré par les roches étudiés ne peut être interprété de cette manière. Si tel avait été le cas, les âges apparents obtenus sur populations de phengite auraient dû être plus jeunes que ceux calculés en utilisant toutes les phases du système. En effet, les phengites sont les minéraux dont la température de fermeture théorique pour le système Rb/Sr est la plus basse parmi les différentes phases datées dans les roches étudiées (entre 500 et 600°C, e.g. Inger et al., 1996 ; Villa, 1998 ; Jenkin et al., 2001 ; Chap. 1, §II.2.d). En principe, elles devraient donc se fermer aux échanges isotopiques en dernier, enregistrant l'âge le plus jeune avec un rapport ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) initial plus haut que les autres phases du système comme cela est illustré sur la figure I-12.

Ce processus de déséquilibre isotopique est parfaitement illustré par des analyses Rb/Sr que nous avons effectué sur un échantillon d'éclogite de la zone de Zaza (Cuba, données non publiées). Où, pour cet exemple, 8 fractions de phengites séparées au sein de cet échantillon s'alignent sur une isochrone fournissant un âge de 83.1 ± 6.5 Ma, plus jeune que celui obtenu en effectuant le calcul de la régression sur l'ensemble des phases analysées dans cet

échantillon (phengite, grenat, omphacite, barroisite et roche totale ; âge apparent de 102 ± 10 Ma). Le rapport initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la population de phengite est plus élevé que celui obtenu pour les autres phases minérales, ce qui est en accord avec ce modèle (Figure VII-3).

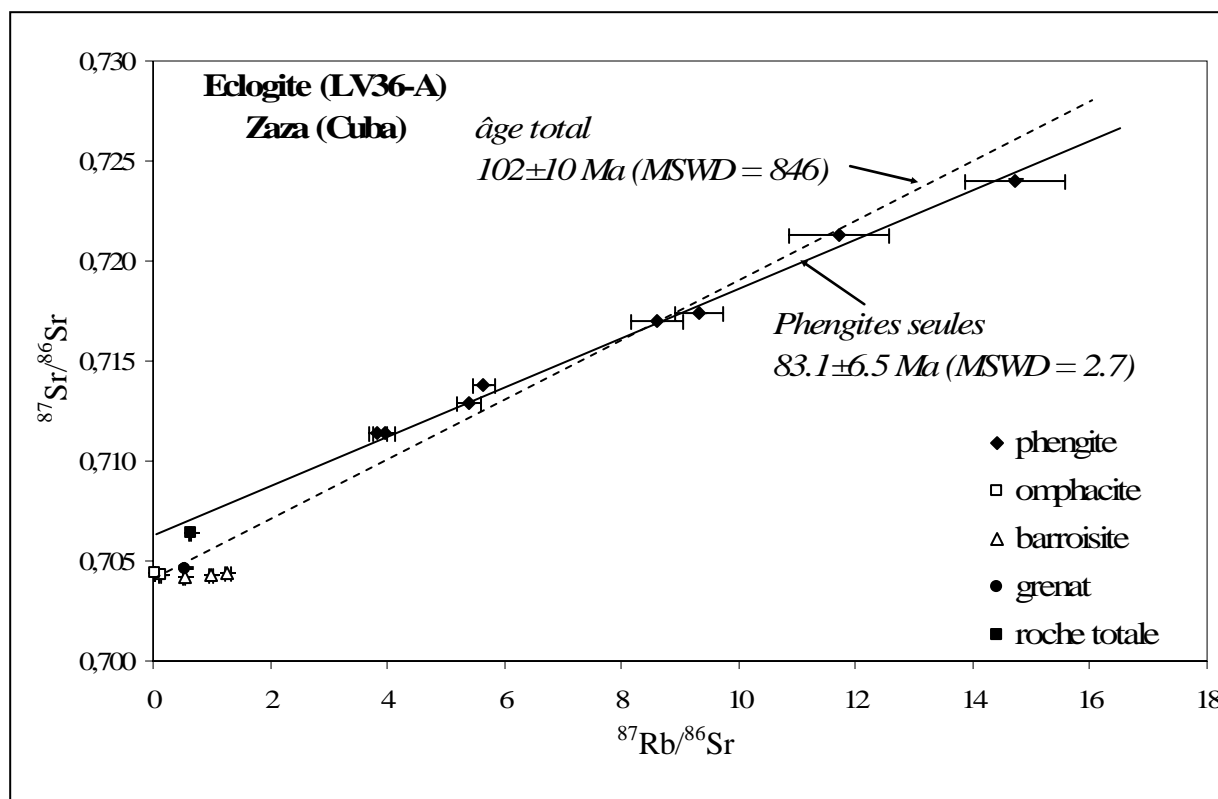


Figure VII-3 : Diagramme isochrone Rb/Sr où sont reportées les analyses de huit fractions de phengite, trois fractions de barroisite, deux fractions d'omphacite, une fraction de grenat et la roche totale d'une éclogite (LV36-A) de la zone de Zaza (Cuba). (Schneider et al., données non publiées).

II.2.b Hypothèse 2 : perturbation tardive d'un système à l'équilibre

Une autre possibilité est qu'un système initialement à l'équilibre soit perturbé tardivement au cours du métamorphisme rétrograde. Ces perturbations tardives peuvent correspondre à l'altération des minéraux au cours de la rétrogenèse ou à des interactions avec les fluides (e.g. Thöni & Jagoutz, 1992 ; Li et al., 2000 ; Zheng et al., 2003 ; Xie et al., 2004). Cependant, dans les exemples discutant de l'altération tardive des minéraux au cours du métamorphisme rétrograde, les auteurs ont montré que les minéraux altérés étaient partiellement rééquilibrés, et fournissaient des âges apparents intermédiaires entre l'âge de la cristallisation et l'âge de l'altération, mais toujours plus jeunes que l'âge de la cristallisation (e.g. Thöni & Jagoutz, 1992 ; Li et al., 2000 et Zheng et al., 2003). Par conséquent les déséquilibres isotopiques en Rb/Sr observés au sein de nos échantillons ne peuvent être expliqués par une altération tardive des phengites dans le faciès amphibolitique car les âges

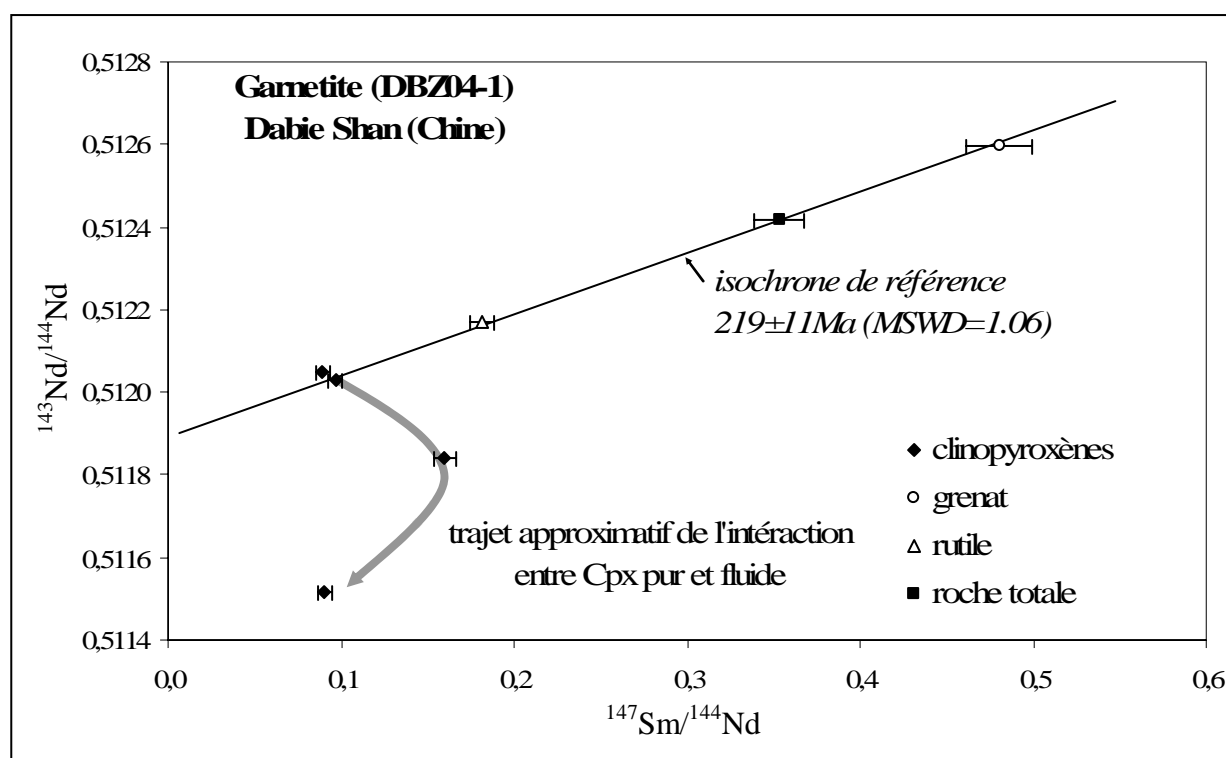


Figure VII-4 : Diagramme isochrone Sm/Nd de minéraux d'une garnetite (DBZ04-1) du Dabie Shan (Chine, dans Xie et al., 2004).

apparents obtenus pour les populations de phengite sont plus anciens que l'âge du métamorphisme éclogitique. Un autre argument défavorable à cette interprétation est que dans l'échantillon NOK10d, pour lequel nous avons analysé une fraction de symplectite (altération des omphacites en amphibole et plagioclase du faciès amphibolitique), les phengites ne sont pas à l'équilibre avec cette fraction (Chap. 5, §II.2.b ; Figure V-4b). Or nous avons mis en évidence que durant la rétrogenèse dans le faciès amphibolitique, les LILEs dont le Rb et le Sr avaient été relativement mobiles à l'échelle de l'échantillon (Chap. 4 ; ce chapitre, §I.2.b). Par conséquent si les phengites de l'échantillon NOK10d avaient fonctionné en système ouvert durant le métamorphisme rétrograde, les échanges chimiques mis en évidence auraient été en faveur de l'équilibre isotopique entre les phengites et les symplectites.

Une autre alternative est la perturbation des rapports isotopiques des phengites par les fluides. Par exemple Xie et al. (2004) montrent un fort déséquilibre isotopique en Nd au sein d'une population de clinopyroxène d'une garnetite du Dabie Shan (Chine). Dans cet exemple, le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des pyroxènes est fortement perturbé en fonction du degré d'altération des clinopyroxènes (Figure VII-4). Cependant dans le cas des phengites que nous avons étudié, ce processus semble très peu probable. En effet, les phengites des deux échantillons sont extrêmement riches en Sr (plus de 1000 ppm ; Tableau IV-1d, 2c et 2g). Par conséquent pour

que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des phengites soit perturbé par les fluides, il faudrait que celui-ci présente un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ contrasté, mais aussi qu'il soit extrêmement riche en Sr pour qu'il puisse influencer notablement le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des phengites. Or nous avons montré que dans les échantillons étudiés, l'introduction du fluide éclogeant dans le système n'avait pas modifié significativement la concentration en Sr de celui-ci (concentration aux alentours de 1000 ppm dans les roches totales ; Tableau IV-1a). Par conséquent il est difficilement envisageable que le fluide ait été suffisamment concentré en Sr pour modifier significativement le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des phengites.

II.2.c Hypothèse 3 : mélange entre minéraux de plusieurs générations

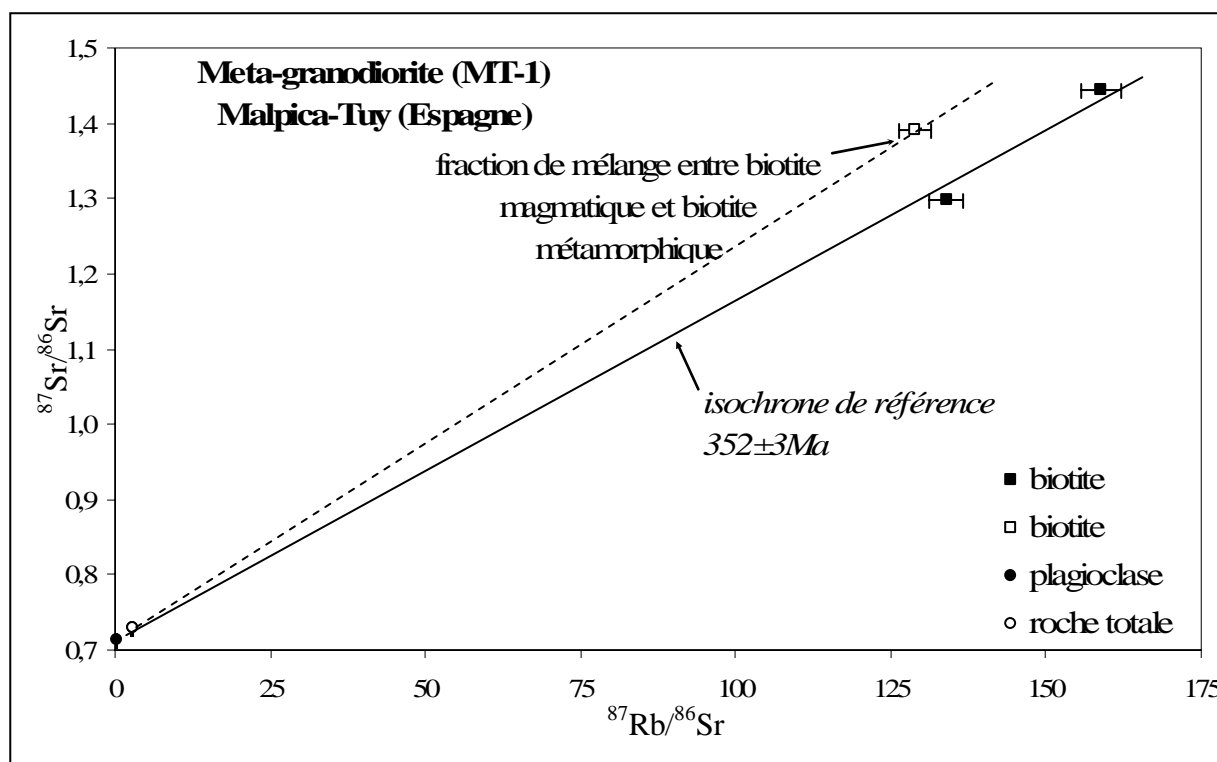


Figure VII-5 : Diagramme isochrone Rb/Sr pour la roche totale et des minéraux d'une méta-granodiorite (MT-1) de Malpica-Tuy (Espagne, dans Santos Zaldegui et al., 1995).

Des âges apparents, « trop vieux », ont été discutés dans la littérature comme traduisant un mélange entre des minéraux de plusieurs générations. Cette situation a été décrite de nombreuses fois pour la méthode Sm/Nd appliquée aux grenats. Dans ce cas, la présence de phases minérales réfractaires en inclusion dans les grenats et héritées d'un assemblage plus ancien a été invoquée (e.g. Vance & O'Nions, 1992 ; Vance & Holland, 1993 ; Zhou & Hensen, 1995 ; Hensen & Zhou, 1995 ; De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Luais et

al., 2001). Pour la méthode Rb/Sr cette situation a également été décrite pour les micas, et implique généralement la persistance de micas hérités de l'assemblage magmatique originel (e.g. Santos Zalduegui et al., 1995 ; Figure VII-5), ou l'existence de plusieurs générations de micas métamorphiques (e.g. Verschure et al., 1980 ; Inger et al., 1996 ; Müller et al., 1999 ; Chavagnac et al., 2001 ; De Jong et al., 2003). Cependant, pour les échantillons que nous avons étudiés, le mélange entre plusieurs générations de micas ne peut expliquer les déséquilibres isotopiques observés. En effet, l'argument majeur est que les micas étaient absents de l'assemblage des granulites initiales. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X de fractions de phengites de l'échantillon NOK10a a permis de mettre en évidence qu'il n'existait pas de phases minérales localisées dans les espaces interlamellaires de ces phengites, ni de phases en inclusion qui n'auraient pas été détectées lors des analyses à la sonde électronique. Par conséquent, les âges apparents obtenus par l'analyse Rb/Sr des populations de phengite des échantillons NOK10a et NOK10d, intermédiaires entre l'âge de l'éclogitisation et l'âge de la granulitisation, ne peuvent être interprétés comme des âges de mélange entre une population minérale héritée de l'événement granulitique qui aurait préservé ses caractéristiques isotopiques "granulitiques" lors de l'éclogitisation, et les phengites néoformées durant l'événement éclogitique.

II.2.d Hypothèse 4 : héritage des compositions isotopiques des minéraux précurseurs

La dernière hypothèse proposée ici pour expliquer les déséquilibres isotopiques observés dans nos échantillons, considère l'héritage des rapports isotopiques des minéraux précurseurs lors de la cristallisation des nouvelles phases minérales. Ce processus a été proposé par différents auteurs pour expliquer des déséquilibres isotopiques observés lors de datations Sm/Nd sur des paires grenat-clinopyroxène (e.g. Mørk & Mearns, 1986 ; Thöni & Jagoutz, 1992 ; Duchêne, 1993 ; Günther & Jagoutz, 1994 ; Jagoutz, 1995 ; Cliff et al., 1998).

En effet, l'observation probablement la plus importante déduite des différentes analyses réalisées sur nos échantillons est qu'au moment de l'éclogitisation, les fluides et la déformation n'ont pas entraîné de redistribution homogène des éléments à l'échelle de l'échantillon entre les différentes phases du système. Ainsi, des microdomaines d'équilibre ont été mis en évidence au sein desquels les minéraux néoformés ont des compositions chimiques qui peuvent être directement corrélées à la composition des minéraux dont ils sont issus. La persistance de microdomaines d'équilibre chimique au sein de roches de haute pression avait

déjà été mise en évidence par des analyses "in situ" des éléments en traces de diverses phases minérales en fonction de leur site textural par Messiga et al. (1995) et Sassi et al. (2000). C'est sur la base d'un parallèle entre comportement chimique et isotopique des minéraux au cours de l'éclogitisation que nous proposons un modèle de déséquilibre isotopique basé sur un rééquilibrage isotopique seulement partiel lors des processus de recristallisation qui opèrent durant l'événement métamorphique éclogitique calédonien.

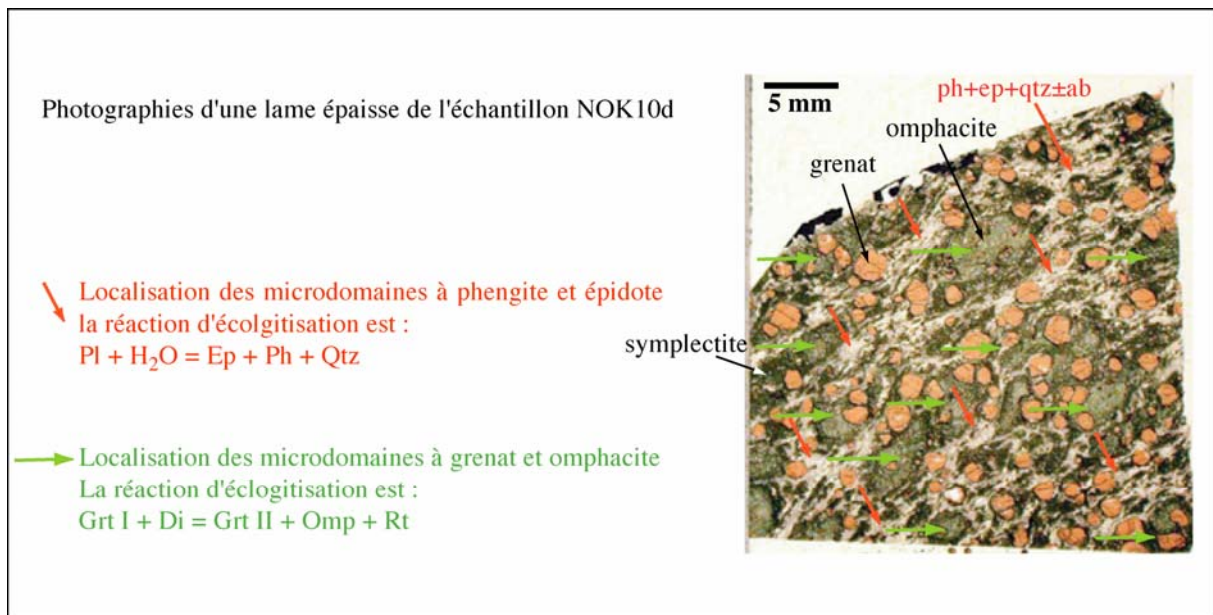
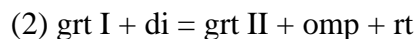
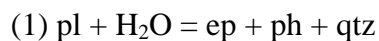


Figure VII-6 : Photographie d'une lame épaisse de l'échantillon NOK10d où sont signalés les microdomaines à phengite et épidote et les microdomaines à grenat et omphacite dans l'échantillon NOK10a.

II.3 Modèle de rééquilibrage isotopique partiel

Le modèle de déséquilibre isotopique proposé ici a été établi pour l'échantillon NOK10d qui présente une structure et un assemblage minéralogique plus simples que l'échantillon NOK10a. Le modèle sera ensuite développé pour l'échantillon NOK10a.

Deux réactions minéralogiques principales ont été décrites pour l'échantillon NOK10d:



Ces réactions minéralogiques ont eu lieu dans deux sites texturaux distincts définis par la structure litée de la granulite originelle (Figure VII-6).

II.3.a t_0 : éclogitisation – dt

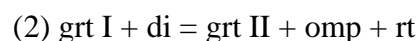
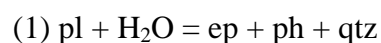
Afin de décrire le comportement du système isotopique Rb/Sr au cours de l'éclogitisation, nous démarrerons le raisonnement à partir de l'instant (*éclogitisation – dt*) qui précède le début de la recristallisation éclogitique. A cet instant, qui se situe environ 500 Ma après la formation des granulites (Bingen et al., 1998, 2001 ; Glodny & Austrheim, 2002 ; Kühn, 2002), la roche est formée de l'assemblage simplifié grenat + diopside + plagioclase. Nous formulons l'hypothèse, qu'à cet instant, toutes les phases du système sont à l'équilibre isotopique et par conséquent s'alignent sur une même isochrone dont la pente permet de calculer un âge proche de 500 Ma comme cela est représenté sur la figure VII-7a. Sur cette figure nous avons placé schématiquement les différents points correspondant aux minéraux granulitiques en fonction des concentrations en Rb et Sr moyennes de celles ci, mesurées dans nos échantillons, ou mesurées dans des granulites de l'arc de Bergen au cours d'études antérieures (e.g. Cohen et al., 1988 ; Burton et al., 1995). Ainsi, les grenats sont les minéraux caractérisés par le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ le plus élevé en dépit d'une très faible concentration en LILEs dans ces minéraux, car ce sont ceux présentant le moins d'écart de concentration entre ces deux éléments ($0.002 < \text{Rb ppm} < 0.048$; $0.007 < \text{Sr ppm} < 0.25$; Cohen et al., 1988 ; Burton et al., 1995). Les pyroxènes contiennent pratiquement autant de Rb que les grenats, mais jusqu'à 1000 fois plus de Sr ($0.01 < \text{Rb ppm} < 0.1$; $75 < \text{Sr ppm} < 85$; Cohen et al., 1988 ; Burton et al., 1995). Par conséquent, ils se caractériseront par un rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ significativement plus bas que celui des grenats. Nous ne disposons d'aucune analyse directe de la concentration en Rb et Sr des plagioclases du type de ceux qui devaient composer l'assemblage granulitique originel de l'échantillon NOK10d (plagioclases antiperthitiques). Cependant les antiperthites présentes au sein des plagioclases devaient fortement concentrer le Rb en raison de la substitution très favorable du Rb au K. De même les plagioclases de l'assemblage granulitique originel devaient être les minéraux les plus concentrés en Sr en raison de la substitution très favorable du Sr au Ca. De plus, la concentration en Sr des plagioclases devait probablement être très supérieure à 1000 ppm aux vues des concentrations en Sr qui ont été mesurées dans les épidotes (plus de 6000 ppm mesurées dans les épidotes non altérées) et les phengites (plus de 1000 ppm) de cet échantillon qui ont cristallisé à partir de la déstabilisation des plagioclases. Par conséquent, les plagioclases antiperthitiques devaient avoir le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ le plus bas en raison de la très forte concentration en Sr dans ceux-ci.

Sur la figure VII-7a, nous avons représenté trois points de plagioclase qui peuvent s'apparenter à trois microdomaines de composition chimique moyenne différente (fonction principalement de la quantité d'antiperthite présente au sein des plagioclases). Les minéraux contenant le plus de Sr dans l'assemblage décrit sont les plagioclases, et par conséquent ce sont eux qui vont influencer le plus le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la roche totale. Ainsi le point de la roche totale a été représenté au milieu des points de plagioclase sur la figure VII-7a.

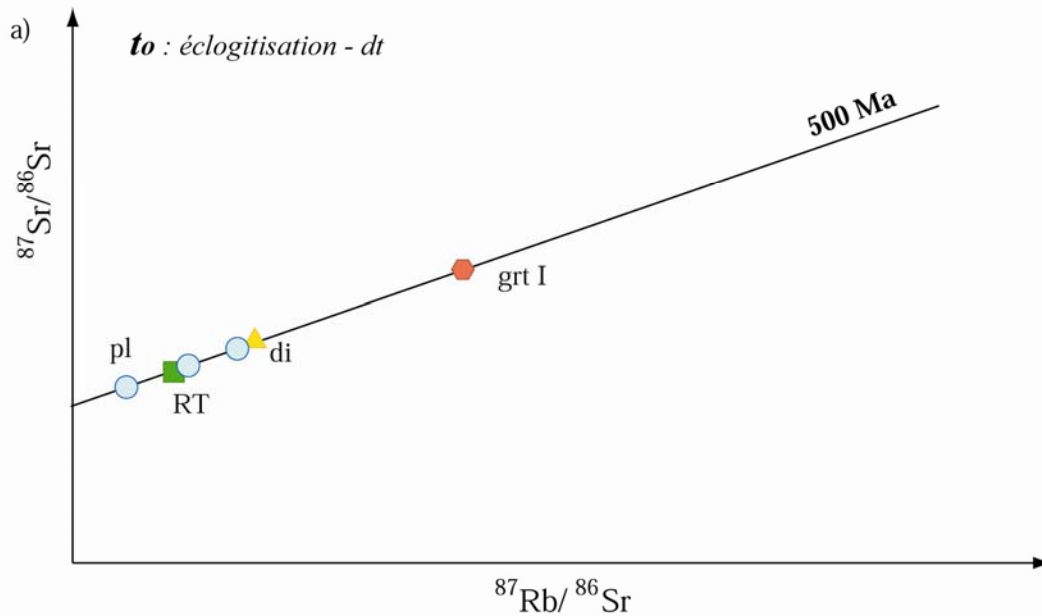
L'hypothèse selon laquelle toutes les phases du système sont à l'équilibre isotopique à t_0 est probablement erronée étant donné que les granulites ont subi un refroidissement lent de l'ordre 4°C Ma^{-1} entre 800°C et 400°C (Jamtveit et al., 1990 ; Burton et al., 1995 ; Kühn et al., 2000) avec une fermeture diachrone des différentes phases constitutives. Cependant cette hypothèse permet de simplifier l'explication du modèle et sa représentation graphique sans pour autant le rendre caduque.

II.3.b t_1 : éclogitisation

Au cours de l'éclogitisation, les différentes phases de l'assemblage granulitique vont être transformées en minéraux stables dans les conditions éclogitiques selon les deux réactions suivantes :

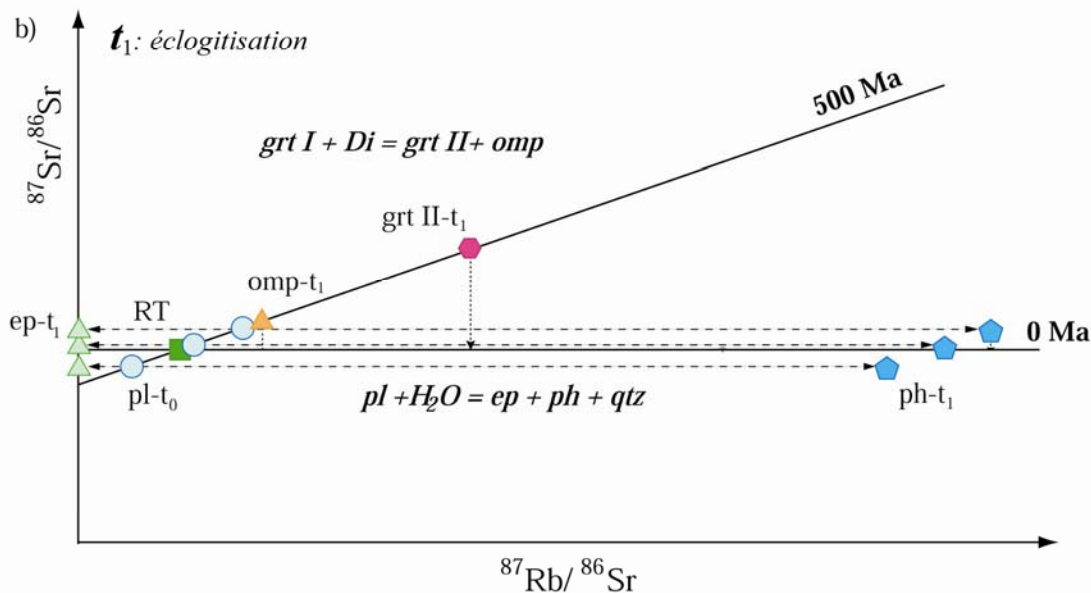


Dans la granulite originelle, les plagioclases d'une part et les grenats et diopsides d'autre part sont localisés dans deux sites texturaux différents (Figure VII-6). De plus, nous avons montré grâce à une analyse pétrologique associée à une analyse détaillée des concentrations en éléments en trace dans les différents minéraux des échantillons étudiés, qu'il n'y avait pas de redistribution des éléments d'un site textural vers un autre au cours de l'éclogitisation. Par conséquent, nous pouvons considérer que ces deux réactions se produisent indépendamment l'une de l'autre, sans entraîner de redistribution des isotopes entre les minéraux produits par chacune de ces deux réactions. Au cours de ces réactions, les éléments chimiques contenus dans les minéraux initiaux vont être répartis dans les minéraux néoformés en fonction de leur coefficient de partage. Ainsi pour la réaction (1), nous avons montré que les épidotes concentraient fortement le strontium (concentration en Sr mesurée dans les épidotes non altérées entre 6000 et 10100 ppm ; Tableau IV-2e) par rapport aux phengites (concentration



t_0 : éclogitisation - dt

Equilibre isotopique entre les différentes phases minérales de la granulite. Ces minéraux ont enregistré la désintégration radioactive du ^{87}Rb en ^{87}Sr durant 500 Ma depuis la formation des granulites. pl - plagioclase, di - diopside, grt I - grenat I (granulitique) et RT - roche totale.

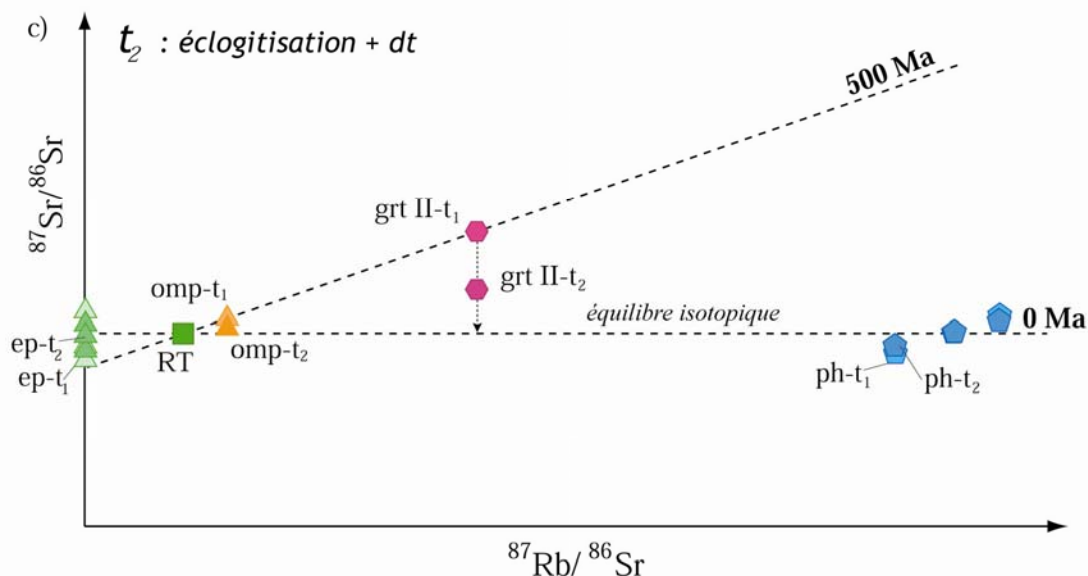


t_1 : éclogitisation

Les minéraux granulitiques sont convertis en minéraux stables dans les conditions éclogitiques selon les réactions minéralogiques précisées sur la figure. Ces deux réactions opèrent indépendamment l'une de l'autre dans des microdomaines distincts isolés sous l'influence de la déformation et de la circulation de fluides. Ce processus de recristallisation conduit à un fort déséquilibre isotopique entre minéraux néoformés qui préservent les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des minéraux précurseurs granulitiques à partir desquels ils ont recristallisé.

La ligne 0 Ma figure l'équilibre isotopique. pl- t_0 - plagioclase à t_0 , ep- t_1 - épidote à t_1 , ph- t_1 - phengite à t_1 , omp- t_1 - omphacite à t_1 , grt II- t_1 - grenat II (éclogitique) à t_1 et RT - roche totale.

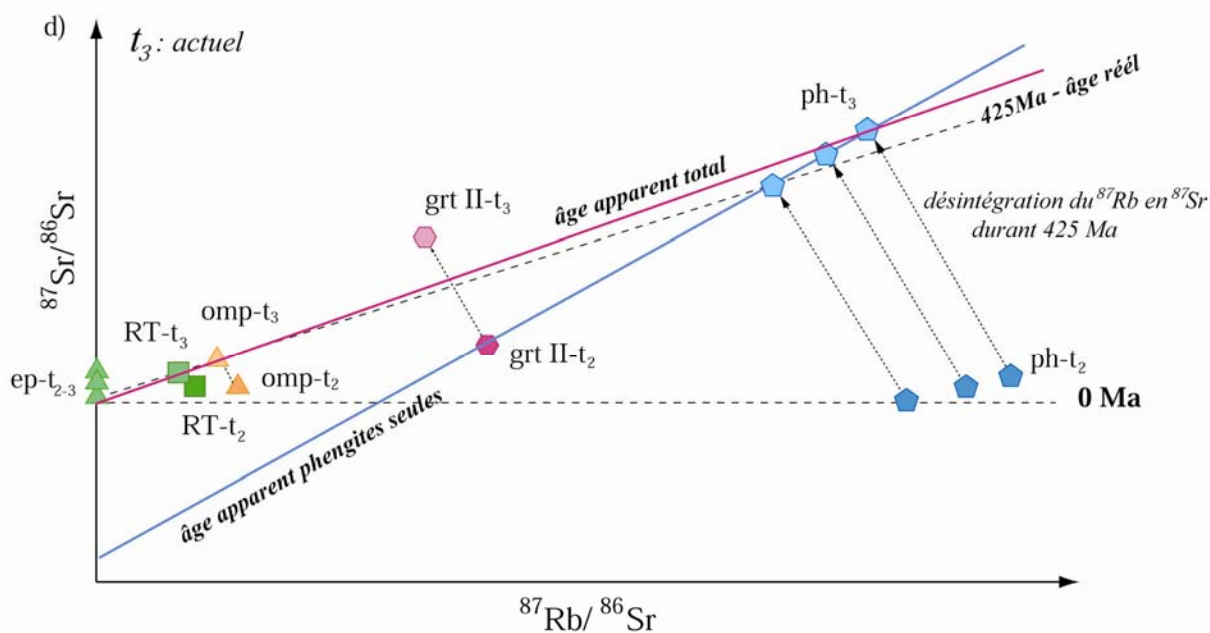
Figure VII-7



t_2 : éclogitisation + dt

Rééquilibrage isotopique partiel des minéraux néoformés post-cristallisation par des processus de diffusion.

La ligne **0 Ma** figure l'équilibre isotopique. ep- t_1 - épidote à t_1 , ep- t_2 - épidote à t_2 , ph- t_1 - phengite à t_1 , ph- t_2 - phengite à t_2 , omp- t_1 - omphacite à t_1 , omp- t_2 - omphacite à t_2 , grt II- t_1 - grenat II (éclogitique) à t_1 , grt II- t_2 - grenat II à t_2 et RT - roche totale.



t_3 : actuel

Reconstruction graphique de l'évolution des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb}$ des différentes phases minérales de l'éclogite durant les 425 Ma qui se sont écoulés depuis la cristallisation des minéraux éclogitiques.

ep- t_{2-3} - épidote à t_2 et t_3 , ph- t_2 - phengite à t_2 , ph- t_3 - phengite à t_3 , omp- t_2 - omphacite à t_2 , omp- t_3 - omphacite à t_3 , grt II- t_2 - grenat II (éclogitique) à t_2 , grt II- t_3 - grenat II à t_3 , RT- t_2 - roche totale à t_2 et RT- t_3 - roche totale à t_3 .

Figure VII-7 : Illustration du modèle de rééquilibrage isotopique partiel dans une série de diagrammes isochrones Rb/Sr. Ce modèle permet d'expliquer comment des âges Rb/Sr intermédiaires entre l'âge de deux événements métamorphiques et sans signification géologique peuvent être obtenus (Figure d) en analysant différentes populations minérales d'une éclogite issue d'une histoire polymétamorphique.

en Sr mesurée dans les phengites entre 750 et 1400 ppm ; Figure IV-29 ; Tableaux IV-1d et 2g), et que de plus, pratiquement tout le rubidium était intégré au réseau des phengites par substitution au K (entre 21 et 42 ppm de Rb mesuré dans les phengites ; Tableaux IV-1d et 2g). Les épidotes vont alors acquérir un rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ proche de zéro, et les phengites un rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ beaucoup plus haut que les plagioclases initiaux (Figure VII-7b). De plus, nous avons montré que la déformation et les fluides n'avaient pas permis de redistribuer de façon homogène les éléments entre les différents sites de cristallisation. En effet, lors des analyses des compositions en éléments majeurs sur lame mince à la sonde électronique nous avons, par exemple, mis en évidence des variations de composition entre différents grains de phengites ayant cristallisé à partir de la déstabilisation des plagioclases au sein d'un même échantillon. Ainsi, des épidotes et phengites issues de la transformation de plagioclase en un site donné vont hériter de la composition isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du plagioclase précurseur comme cela est représenté sur la figure VII-7b. Cependant la réaction (1) fait intervenir une phase externe qui serait susceptible de modifier le rapport isotopique des minéraux néoformés par rapport au plagioclase initial. Cette phase externe est le fluide dont la composante H_2O participe à la cristallisation des minéraux hydratés phengites et épidotes. Cependant, ces minéraux sont extrêmement riches en Sr comme nous l'avons rappelé précédemment. Par conséquent, pour que le fluide influence leur rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au moment de leur cristallisation, il faudrait que celui-ci soit très concentré en Sr. Or, comme nous l'avons déjà noté, l'introduction du fluide éclogeant dans les roches que nous avons étudiées n'a pas entraîné de modification significative de la concentration en Sr de celles-ci. Par conséquent, étant donné les concentrations très élevées en Sr mesurées dans les phengites et les épidotes, il est fortement improbable que le fluide ait modifié le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de ces minéraux par rapport aux plagioclases dont ils sont issus.

Pour les minéraux formés à partir de la réaction (2), le processus va être similaire. Pour cette réaction, les grenats II vont hériter de la composition isotopique des grenats I, et les omphacites de la composition isotopique des diopsides avec une faible variation de composition par rapport à ceux-ci. Ce processus a déjà été décrit par Mørk & Mearns (1986) pour le système Sm/Nd et Zheng et al. (2002) pour les isotopes de l'oxygène, et a été décrit dans le Chap. 1, §II.3.b pour le premier exemple, et dans le Chap. 6, §IV.2.c pour le second exemple. Ainsi, les minéraux néoformés au cours de cette réaction ont été placés au même endroit que les minéraux précurseurs. Les rutilles n'ont pas été représentés car étant donné leur composition chimique (TiO_2), ils ne vont pas incorporer de Rb ou de Sr dans leur réseau cristallin (e.g. Splander et al., 2003).

Nous montrons ainsi comment les différentes phases minérales vont présenter un fort déséquilibre isotopique les unes par rapport aux autres au moment de leur cristallisation. L'équilibre isotopique idéal est présenté sur la figure VII-7b par la droite 0 Ma qui passe par le point de la roche totale, et sur laquelle les différentes phases minérales se seraient alignées si elles avaient été à l'équilibre isotopique les unes par rapport aux autres.

II.3.c de t_2 : éclogitisation + dt, à t_3 : actuel

Partant d'un déséquilibre isotopique entre les différentes phases du système au moment de sa fermeture totale, on se retrouve dans la situation de la figure VII-7c où les différentes phases du système ne se sont pas « alignées » sur l'isochrone 0 Ma. Si ensuite nous reconstruisons graphiquement la désintégration radioactive du ^{87}Rb en ^{87}Sr enregistrée par les différentes phases du système durant 425 Ma, on explique parfaitement le déséquilibre isotopique observé actuellement dans nos échantillons (Figure VII-7d). Sur cette figure schématique, on voit très bien que les différentes fractions de phengite s'alignent selon une isochrone donnant un âge apparent intermédiaire entre l'âge de la granulitisation, et l'âge de leur cristallisation durant le métamorphisme éclogitique. On voit également que l'âge apparent ainsi obtenu est plus ancien que l'âge qui peut être calculé en utilisant les différentes phases du système, comme cela a été observé pour nos échantillons. De plus le rapport initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apparent ainsi obtenu pour la population de phengite est bien inférieur à celui obtenu en considérant toutes les phases du système ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.70282 \pm 2$ pour la population de phengites du groupe 2 dans l'échantillon NOK10a par rapport à la valeur de $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.70297 \pm 1$ calculée sur l'ensemble des phases analysées, et $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.70304 \pm 12$ pour les phengites de l'échantillon NOK10d par rapport à la valeur de $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.70318 \pm 2$ calculée sur l'ensemble des phases analysées).

Ce modèle explique ainsi comment on peut obtenir des âges apparents intermédiaires entre deux événements métamorphiques et sans signification géologique par la méthode Rb/Sr. Le facteur critique dans ce modèle étant l'absence de rééhomogénéisation globale de la composition isotopique entre les différentes phases du système au moment de leur cristallisation, et ce malgré la participation de fluides et une déformation importante opérant au cours des processus de recristallisation éclogitiques.

II.4 Les facteurs critiques influençant les rééquilibrages isotopiques Rb/Sr

II.4.a t_2 : éclogitisation + dt, les limites des processus de diffusion

Par rapport au modèle proposé précédemment, un dernier point reste à discuter. Il concerne les effets associés à des échanges par diffusion volumique pouvant intervenir après cristallisation des différentes phases du système. En effet, les différentes datations effectuées dans l'Arc de Bergen ont montré que l'altération des éclogites dans le faciès amphibolitique était initiée 15 Ma après la cristallisation des minéraux éclogitiques c'est à dire à c. 410 Ma (Austrheim & Råheim, 1981 ; Austrheim, 1990 ; Bingen et al., 2001 ; Glodny & Austrheim, 2002). Les conditions de pression et de température du métamorphisme amphibolitique sont estimées entre 650 et 690°C pour une pression minimale de 10-12kbar (Boundy et al., 1996 ; Kühn, 2002). Ces conditions thermiques ne sont donc pas très différentes de celles prévalentes lors de l'éclogitisation (aux alentours de 700°C; Austrheim & Griffin, 1985 ; Jamtveit et al., 1990 ; Van Wyck et al., 1990 ; Boundy et al., 1992, 1996 ; Matthey et al., 1994 ; Kühn, 2002). Par conséquent l'exhumation est principalement isotherme comme cela est illustré sur la figure VII-1. Ainsi, le système a été maintenu dans des conditions de température de plus de 650°C durant au moins 15 Ma. Dans ces conditions, les différentes phases du système qui présentent un fort déséquilibre isotopique au moment de leur cristallisation vont potentiellement pouvoir se rééquilibrer durant cette période.

Rééquilibrage isotopique invoquant les processus de diffusion

L'équilibre isotopique peut être atteint par diffusion volumique et diffusion intergranulaire. La diffusion implique un flux d'éléments dicté par un gradient de concentration, et est décrite par la première loi de Fick (cf. Chap. 1, §II.2.b). Le flux de matière dans un sens doit toujours être équilibré par un flux de matière dans la direction opposée. Dans le cas de rééquilibrages isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, les phases présentant les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ les plus hauts devront céder du ^{87}Sr à des phases présentant un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus bas qui, en échange, cèdent du ^{86}Sr pour équilibrer le bilan de matière. Ainsi le rééquilibrage isotopique des différentes phases minérales se fait toujours avec une phase jouant le rôle de partenaire d'échange (Dodson, 1973 ; Giletti, 1991 ; Jenkin et al., 1995 ; Jenkin, 1997). Par conséquent, des minéraux tels que les phengites, très riches en Sr devront pouvoir échanger du Sr avec d'autres phases très riches également en Sr afin d'atteindre l'équilibre isotopique.

Les partenaires d'échanges

Parmi les phases minérales présentes dans les roches étudiées seules les épidotes, très riches en Sr, semblent pouvoir jouer le rôle de partenaire d'échange avec les phengites. En effet, les omphacites et les grenats contiennent trop peu de Sr pour pouvoir jouer ce rôle (cf Chap. 4). Une autre phase qui est à prendre en considération dans notre système est la phase fluide. Nous avons montré que cette phase au moment de son introduction dans le système contenait trop peu de Sr pour avoir influencé notablement la composition en Sr des roches étudiées. Cependant, le fluide se charge en éléments en excès (et notamment en Sr) issus des réactions d'éclogitisation puis de la déstabilisation des minéraux éclogitiques au cours de la rétro-morphose. Par conséquent, le fluide évolué peut potentiellement jouer le rôle de partenaire d'échange dans les processus de rééquilibrage isotopique.

Comme nous l'avons discuté précédemment, les épidotes présentes à proximité des grains de phengite dans la roche possèdent le même rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que celles-ci. Par conséquent, pour atteindre l'équilibre isotopique, les phengites et les épidotes doivent échanger du Sr avec des phengites et des épidotes localisées dans d'autres microdomaines de l'échantillon, ou avec le fluide évolué enrichi en Sr.

Evaluation de l'ampleur des rééquilibrages isotopiques par les processus de diffusion

Les phengites se trouvent, à priori, dans des conditions de température favorables aux échanges isotopiques par diffusion volumique. La température de fermeture du système Rb/Sr pour les phengites est estimée entre 500 et 600°C sur la base d'observations empiriques de terrain (e.g. Inger et al., 1996 ; Villa, 1998 ; Jenkin et al., 2001). Il n'existe aucune donnée expérimentale sur la diffusion du Sr dans les micas dioctaédriques. De même, il n'existe aucune donnée de diffusion du Sr dans les épidotes. Une seule étude discute de la température critique de diffusion du Sr dans les épidotes d'après l'observation de zonations progrades en Sr préservées dans les épidotes (Nagasaki & Enami, 1998). Les auteurs estiment ainsi que la diffusion volumique du Sr dans les épidotes n'est plus efficace en dessous de 700°C, température du métamorphisme éclogitique enregistré ici. La phase fluide à ce niveau peut favoriser la diffusion car il a été démontré que la diffusion intra-cristalline était plus grande de plusieurs ordres de magnitude en présence d'un fluide aqueux que dans un environnement anhydre (Freer, 1981 ; Giletti & Yund, 1984 ; Farquhar et al., 1996). De plus Jenkin et al.

(1995) ont démontré que la diffusion intergranulaire pouvait être très efficace pour le rééquilibrage isotopique. Pour ce mode de diffusion, les échanges vont s'effectuer entre les bordures des grains sur quelques nanomètres d'épaisseur. Ainsi dans notre cas, suivant la quantité totale de Sr contenue dans l'ensemble des bordures de grains d'épidote de nos échantillons, ce mode de diffusion pourra être plus ou moins efficace dans le rééquilibrage isotopique des phengites qui se trouvent dans des conditions de température favorables à la diffusion volumique. Celle-ci va permettre ensuite de réhomogénéiser les gradients de concentration entre le cœur et la bordure des phengites. Cependant le modèle de réservoir fini (Jenkin et al., 1995 ; Jenkin, 1997) prévoit un fort contrôle de la composition modale sur le rééquilibrage isotopique. En effet, le rééquilibrage isotopique des phengites par exemple sera beaucoup plus efficace dans le cas où il y a peu de phengites dans un échantillon donné, et inefficace dans le cas où la roche considérée est très riche en phengites. Nous avons montré que les phengites étaient très nombreuses dans l'échantillon NOK10d et seulement présentes de façon ponctuelle au milieu des épidotes dans l'échantillon NOK10a. Si les rééquilibrages isotopiques par diffusion volumique et intergranulaire avaient été efficaces dans nos échantillons, nous aurions du trouver un âge plus jeune pour la population des phengites cristallisées dans les zones à épidote dans l'échantillon NOK10a que pour la population de phengite de l'échantillon NOK10d. Or l'âge apparent de 672 ± 180 Ma obtenu pour les phengites du groupe 2 de l'échantillon NOK10a (phengites qui correspondent aux phengites des zones à épidotes) est très similaire à l'âge obtenu pour les phengites de l'échantillon NOK10d de 694 ± 49 Ma. Par conséquent les processus de diffusion volumique et intergranulaire n'ont pas été suffisamment efficaces pour corriger les déséquilibres isotopiques hérités par les différentes phases du système au moment de leur cristallisation.

Importance de la composition chimique des minéraux

Une des causes qui peut expliquer pourquoi un tel déséquilibre isotopique en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été préservé au sein des populations de phengite qui sont pourtant restées dans des conditions de température favorables à la diffusion volumique durant près de 15 Ma, est la très forte concentration en Sr de celles-ci (plus de 1000 ppm en moyenne). En effet, Jenkin et al. (1995) ont montré que la concentration en Sr des minéraux, et particulièrement des phases fractionnant le plus le Rb par rapport au Sr, était un facteur déterminant lors des rééquilibrages isotopiques. Pour des phases très concentrées en Sr, le rétablissement de

l'équilibre isotopique par diffusion volumique et diffusion intergranulaire sera relativement peu efficace pour des périodes de temps de l'ordre de celles énoncées ici.

II.4.b Les limites du processus d'homogénéisation au moment de la recristallisation

L'importance de la déformation synmétamorphique dans la redistribution des éléments en trace à l'échelle de l'échantillon a été discutée par différents auteurs (e.g. Messiga et al., 1995; Sassi et al., 2000 ; Zack et al., 2002a). Messiga et al. (1995) soulignent que l'absence de cette déformation entraîne la création de déséquilibres chimiques à l'échelle de l'échantillon, matérialisés par :

- (1) la préservation de reliques métastables de minéraux du protolithe.
- (2) la formation de microdomaines reliés aux minéraux du protolithe, et au sein desquels la composition des minéraux néoformés reflète la composition chimique de l'environnement local.
- (3) des réactions coronitiques entre microdomaines.

Messiga et al. (1995) montrent ainsi par l'étude "in situ" des éléments en traces dans différents schistes bleus et éclogites des Alpes Ligure, que la taille des microdomaines individualisés au sein de chaque échantillon est directement corrélées au taux de déformation enregistré par ceux-ci. Dans ce cas, les éclogites les plus déformées présentent des compositions en éléments en trace homogènes sur de plus grandes distances que les schistes bleus les moins déformés, et les échantillons présentant des textures mylonitiques sont pratiquement entièrement réhomogénéisés (voir aussi, e.g. Brodie & Rutter, 1985 ; Dipple & ferry, 1992).

Importance de la texture du protolithe

Dans les deux échantillons que nous avons étudié, NOK10a et NOK10d, l'empreinte d'une déformation importante dans le métamorphisme éclogitique est évidente, par exemple : orientation préférentielle des minéraux selon les plans de foliation et fracturation des minéraux "rigides" comme les grenats. Cependant, la déformation est également à l'origine de l'isolement de microdomaines : ségrégation des bandes de cisaillement à épidote et phengite par rapport aux yeux à grenat et omphacite. Ces microdomaines étant le reflet du litage de la granulite originelle. A ce niveau, Zack et al. (2002a) soulignent que les déséquilibres chimiques et isotopiques reportés dans des roches de haute pression des alpes correspondent

généralement à des roches de protolithe type gabbroïque (e.g. Philippot & Selverstone, 1991 ; Messiga et al., 1995 ; Barnicoat & Cartwright, 1997 ; Zack et al., 2002a), c'est à dire présentant une texture grenue assimilable à la texture granoblastique des granulites. A l'inverse, ils mettent en évidence que les roches de haute pression issues de basaltes caractérisés par une texture microlithique homogène ne présentent pas ce type de déséquilibre (e.g. Zack et al., 2002a). Ainsi la texture du protolithe apparaît critique dans l'amplitude de la réhomogénéisation chimique d'un échantillon par déformation syncristallisation. Par conséquent, pour des textures de type granoblastiques ou grenues, la déformation aura tendance à délimiter des microdomaines texturaux qui vont également correspondre à des microdomaines chimiques et isotopiques comme cela a été mis en évidence par notre étude. L'isolement de microdomaines de composition isotopique contrastée en réponse à de la déformation avait été bien mis en évidence par Krohe et Wawrzenitz (2000). Ces auteurs ont étudié une carotte du forage KTB (Allemagne) et ont démontré que les microfabriques associées à différents stades de déformation isolaient des microdomaines de l'ordre du millimètre présentant des caractéristiques isotopiques en Rb/Sr distinctes.

Le temps

Un autre facteur qui peut être décisif dans les processus d'homogénéisation synmétamorphique est le temps. En effet, un temps de recristallisation court sera défavorable à la redistribution homogène des éléments à l'échelle de l'échantillon. Les premiers tests de modélisation du processus d'éclogitisation associé à la percolation de fluides et à la déformation dans l'Arc de Bergen par Bjørnerud et al. (2002), ont montré que ce processus devait être de type catastrophique. Le temps nécessaire à la conversion des granulites en éclogites dans l'Arc de Bergen a ainsi été estimé à 1Ma. Ce temps de recristallisation est très court, mais est similaire à la durée du métamorphisme de haute pression dans différentes régions du globe évalué par des modèles de diffusion par plusieurs auteurs (Perchuk et al., 1996, 1998 ; Perchuk & Philippot, 1997, 2000; O'Brien, 1997; Duchêne et al., 1998). Ceci est un facteur supplémentaire qui permet d'expliquer pourquoi la déformation et la circulation des fluides n'ont pas été suffisamment efficaces pour permettre une redistribution homogène des éléments au cours des processus de recristallisation.

Importance de la délocalisation des éléments

C'est à ce stade de la discussion que nous allons exploiter les résultats obtenus pour les phengites du groupe 1 de l'échantillon NOK10a. Nous avons démontré grâce aux analyses des éléments en traces effectuées sur les fractions de phengites de ce groupe, que celles-ci étaient concentrées en phengites ayant cristallisé dans les lentilles de quartz. Le processus de cristallisation de ces phengites contraste fortement avec celui décrit pour les phengites de l'échantillon NOK10d et les phengites des groupes 1 et 3 de l'échantillon NOK10a. Ces phengites n'ont pas cristallisé à partir de réactions minéralogiques opérant entre différents minéraux au sein d'un microdomaine précis. Elles se sont formées à partir d'éléments en excès issus des réactions d'éclogitisation qui opèrent dans différents sites texturaux de la roche. Ces éléments en excès ont été lessivés par le fluide éclogitisant, jusqu'à saturation de celui-ci, ce qui a conduit à la précipitation de quartz principalement, mais aussi de phengites dans des zones protégées de la roche (en bordure des coronites ou dans les ombres de pression des coronites). Ainsi, le fluide a drainé du strontium issu de différents microdomaines chacun caractérisés par des compositions isotopiques en Sr contrastées (Figure VII-8). Par ce processus, on peut expliquer pourquoi le déséquilibre isotopique observé pour les fractions de phengites concentrées en phengites des lentilles de quartz est beaucoup plus faible que celui reporté pour les phengites issues de recristallisations "in situ". En effet, les phengites qui ont cristallisé à partir des éléments délocalisés par le fluide auront un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ à l'équilibre en raison de l'homogénéisation des compositions isotopiques en Sr qui a opéré lors du brassage des éléments au sein de la phase fluide.

L'âge apparent de $457 \pm 71 \text{ Ma}$ obtenu pour les phengites du groupe 1 dans l'échantillon NOK10a, est cependant légèrement plus vieux que celui de *c.* 425 Ma qui était attendu dans le cas d'un rééquilibrage isotopique complet. Cependant, il faut rappeler que les fractions de phengites analysées sont composées d'un mélange entre plusieurs types de phengites. Par conséquent le décalage entre l'âge obtenu pour ces fractions et l'âge de *c.* 425 Ma est attribué au fait que ces fractions sont "polluées" par des phengites présentant un déséquilibre isotopique important, comme les phengites des zones à épidote.

Le rééquilibrage isotopique d'un système par des processus impliquant la mise en solution d'éléments apparaît donc beaucoup plus efficace que la redistribution des éléments par des processus de recristallisation.

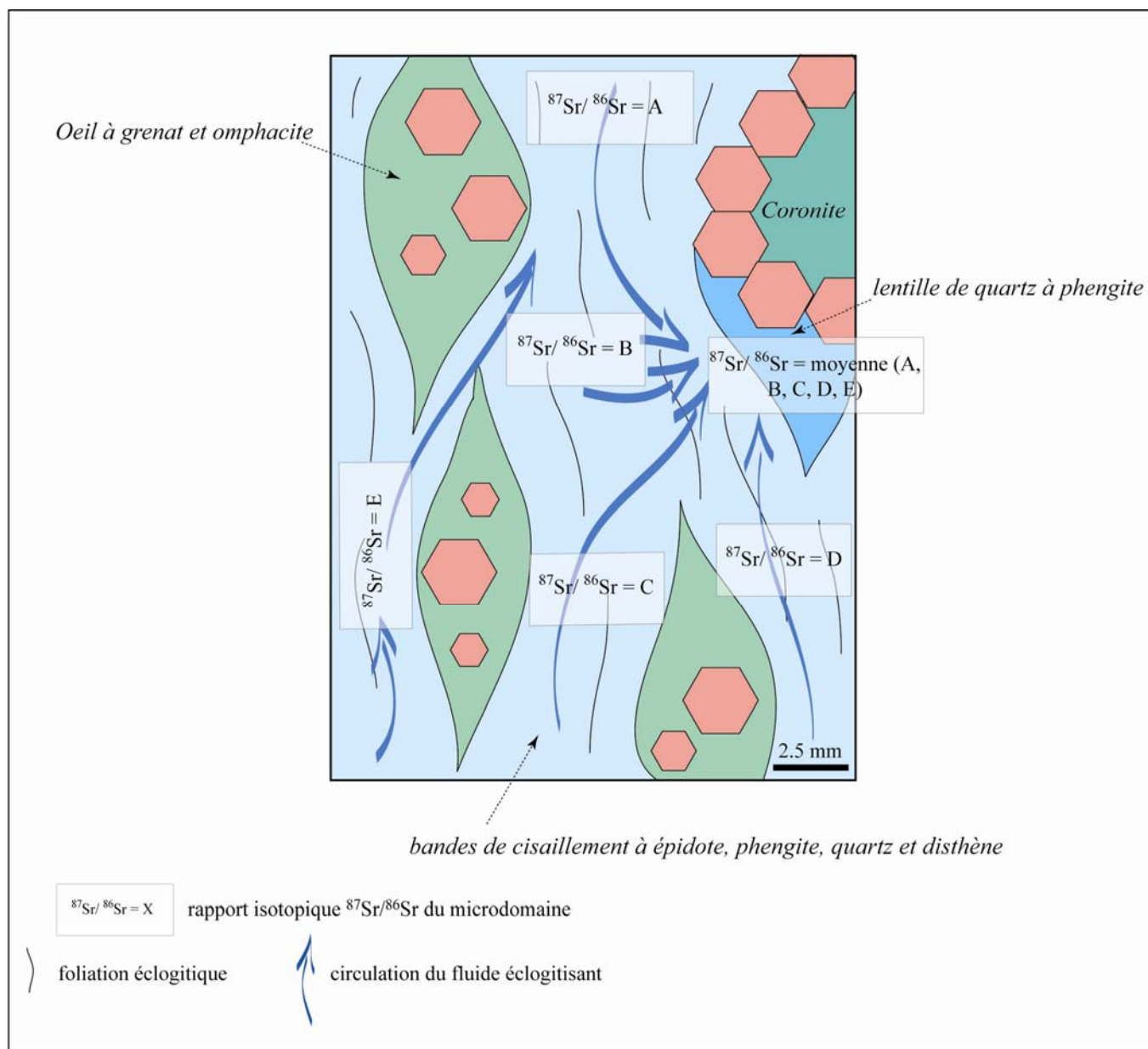


Figure VII-8 : Illustration schématique de l'échantillon NOK10a où sont représentés les différents microdomaines mis en évidence dans cet échantillon avec les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui les caractérisent. Cette figure montre comment la circulation de fluides a permis à des minéraux éclogitiques appartenant à un microdomaine particulier (le microdomaine des lentilles de quartz à phengite) de cristalliser avec des rapports isotopiques homogènes. En effet, ces minéraux ont cristallisé à partir d'éléments en excès issus de réactions d'éclogitisation opérant dans des microdomaines distincts et drainés par le fluide éclogitisant. Les rapports isotopiques des minéraux, et en particulier des phengites, qui cristallisent dans ces microdomaines seront donc une moyenne pondérée des rapports isotopiques qui caractérisent les différents microdomaines de la roche.

II.5 Conclusion

Le modèle de rééquilibrage isotopique partiel que nous avons proposé est basé sur les différentes observations que nous avons pu effectuer par rapport à la redistribution des éléments lors de la recristallisation écloogitique associée à une circulation de fluides et à de la déformation. Les échantillons étudiés sont composés de différents microdomaines de composition minérale, chimique et isotopique contrastées. Ce modèle prévoit qu'au moment de la recristallisation, les différentes phases minérales héritent des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des minéraux granulitiques dont ils sont issus, enregistrant ainsi un fort déséquilibre isotopique au moment de leur cristallisation. Le facteur critique dans ce modèle est la non rééhomogénéisation isotopique à l'échelle de l'échantillon entre les différentes phases minérales au moment de leur cristallisation, qui est à priori favorisée par une recristallisation très rapide rendant inefficace la redistribution des éléments à l'échelle de l'échantillon par la déformation et le transport des éléments par les fluides. La texture de type granoblastique de la granulite initiale a également été invoquée comme un facteur pouvant contrôler l'isolement de microdomaines d'équilibre au sein des écloogites recristallisées sous l'influence de la déformation et de la circulation de fluides.

Ce modèle est également soutenu par l'étude de phase minérales qui ont cristallisé à partir d'éléments délocalisés par les fluides et reprécipités dans des zones protégées de l'échantillon : les phengites des lentilles de quartz. Pour ces fractions de phengites, l'âge apparent obtenu par la méthode Rb/Sr est très proche de *c.* 425 Ma (l'âge apparent calculé pour les phengites du groupe 1 dans l'échantillon NOK10a est de 457 ± 71 Ma). Leur mode de cristallisation faisant intervenir le lessivage puis le transport d'éléments en différents endroits de l'échantillon (nous avons démontré que ce processus opérait à l'échelle de l'échantillon) est en faveur d'un bon rééquilibrage isotopique facilité par une redistribution des éléments en système fermé.

Ce modèle explique également pourquoi les seuls âges corrects obtenus par la méthode Rb/Sr, publiés pour l'événement écloogitique dans l'Arc de Bergen sont des âges qui ont été obtenus en datant des pegmatites issues de la fusion partielle des granulites lors de leur hydratation durant le métamorphisme écloogitique (Kühn, 2002), et des âges obtenus en datant des minéraux des veines à quartz qui sont issues du lessivage et de la reprécipitation d'éléments en excès (Glodny & Austrheim, 2002). Pour ces deux cas, le mode de cristallisation qui a opéré implique une réhomogénéisation globale du rapport isotopique du système, et par

conséquent un équilibre isotopique entre les différentes phases qui cristallisent à partir d'un système homogène.

Toutes ces observations démontrent donc que pour le système Rb/Sr, la déformation et la circulation de fluides, ainsi que la recristallisation, ne vont être garantes du rééquilibrage isotopique d'un système que si elles permettent une redistribution complète des différents éléments au sein du système.

Le modèle que nous avons proposé est relativement proche de celui proposé, par exemple, par Mørk et Mearns (1986) pour expliquer des déséquilibres isotopiques observés en Sm/Nd, ou par Zheng et al. (2002) pour expliquer des déséquilibres isotopiques observés au niveau des isotopes de l'oxygène. Cependant, à notre connaissance, c'est la première fois que la situation que nous avons décrite est reportée pour le système Rb/Sr, et ce, dans un contexte où les processus de recristallisation sont accompagnés par de la déformation et de la circulation de fluides. Une des raisons pour laquelle cette situation n'avait jamais été décrite auparavant pour le système Rb/Sr appliqué aux micas, alors qu'elle a été reportée à plusieurs reprises pour le système Sm/Nd appliqué sur des paires grenat-clinopyroxène (e.g. Mørk & Mearns, 1986 ; Thöni & Jagoutz, 1992 ; Duchêne, 1993 ; Günther & Jagoutz, 1994 ; Jagoutz, 1995 ; Cliff et al., 1998), est le contraste important entre les coefficients de diffusion du Sr dans les micas d'une part et ceux du Nd dans les grenats et pyroxènes d'autre part (cf. Chap. 1, §II.2.d). En effet, les données qui existent par rapport à la diffusion du Sr dans les micas trioctaédriques suggèrent que celle-ci est efficace jusqu'à des températures beaucoup plus basses que celles du Nd dans les grenats ou les pyroxènes (entre 300 et 400°C d'écart e.g. Coghlan, 1990 ; Gilletti, 1991 ; Ganguly et al., 1998 ; Hammouda & Cherniak, 2000 ; Van Orman et al., 2002). Ainsi des déséquilibres isotopiques initiaux enregistrés par des micas au moment de leur cristallisation auront plus de chance d'être corrigés post cristallisation grâce à des processus de rééquilibrage isotopique faisant intervenir la diffusion volumique que dans les grenat et omphacites pour lesquels les température de fermeture sont souvent équivalentes ou supérieures aux températures de cristallisation. Comme nous l'avons mis en évidence plus haut, une des causes qui permet d'expliquer pourquoi un tel déséquilibre isotopique en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été préservé au sein des populations de phengites qui ont cristallisé "in situ" et qui sont restées dans des conditions de température favorables à la diffusion volumique durant près de 15 Ma, est la très forte concentration en Sr de celles-ci (plus de 1000 ppm en moyenne). Les concentrations très élevées des phengites que nous avons étudiées se révèlent relativement atypiques (des concentrations entre 10 et 300 ppm de Sr sont généralement reportées pour les phengites ; e.g. Oberhänsli et al., 1985 ; Paquette et al., 1989 ; Thöni &

Jagoutz, 1992 ; Amato et al., 1999 ; Schärer & Labrousse, 2003 ; Schneider et al., 2004), et sont peut être la raison pour laquelle le type de déséquilibre isotopique décrit ici n'avait jamais été reporté auparavant pour le système Rb/Sr.

Cette étude est également la première à avoir mis en évidence des différences de comportement isotopiques entre des minéraux de même nature (les phengites) au sein d'un même échantillon, et ayant cristallisé dans les mêmes conditions P-T (conditions éclogitiques), mais selon des processus de cristallisation différents (réaction minéralogique "in situ" ou précipitation à partir d'éléments délocalisés par une phase fluide). Ceci a été mis en évidence grâce à une analyse géochronologique fine, basée sur l'analyse de plus d'une dizaine de fractions de phengite séparées au sein d'un même échantillon. Ces informations n'auraient pu être révélées si une seule fraction ou deux fractions de phengite avaient été analysées comme cela est souvent le cas pour de nombreuses études de géochronologie Rb/Sr publiées dans la littérature.

III Interprétation des données géochronologiques Ar/Ar

III.1 Rappel des résultats

Des grains de phengite des échantillons NOK10a et NOK10d ont été analysés par palier de température, fusion ponctuelle ou fusion totale. De plus des sections polies de l'échantillon NOK10d ont été préparées pour analyser in situ des grains de phengite et d'amphibole de cet échantillon. L'ensemble des résultats obtenus montre une forte dispersion des âges apparents pour les différents grains de phengites analysés au sein d'un même échantillon. Dans l'échantillon NOK10a, les âges sont répartis entre 424.5 ± 2.6 Ma et 470.0 ± 6.4 Ma (six grains analysés par paliers de température, un grain analysé par fusion totale, et un grain analysé par fusion ponctuelle), et dans l'échantillon NOK10d les âges sont répartis entre 451.2 ± 10.3 Ma et 519.7 ± 6.6 Ma pour les phengites analysées (trois grains ont été analysés par palier de température, un grain par fusion totale, et 19 grains ont été analysés in situ par fusion ponctuelle), et entre 514.6 ± 2.4 Ma et 519.4 ± 2.3 Ma pour les grains d'amphibole calcique analysés in situ. Les analyses in situ réalisées sur des sections polies de grains de phengites dans l'échantillon NOK10d montrent une répartition aléatoire des âges au sein de l'échantillon. L'ensemble de ces âges (intermédiaires entre l'âge de la granulitisation et l'âge

de l'éclogitisation) démontre la présence d'argon radiogénique en excès dans le réseau des minéraux analysés et ce, en proportion variable.

III.2 Discussion des excès d'argon

III.2.a Caractérisation des excès d'argon

Dans cette partie, les excès d'argon vont être discutés en raisonnant en terme de solubilité de l'argon dans différentes phases d'un système comme cela a été proposé par Kelley (2002).

La quantité d'argon en excès est évaluée par l'âge apparent obtenu. Plus celui-ci est vieux, plus la quantité d'excès d'argon présente est importante pour un minéral donné. Par contre la comparaison des âges apparents obtenus entre minéraux de nature différente (phengite et amphibole par exemple) ne permet pas de comparer directement les concentrations d'argon radiogénique en excès présent au sein de ces minéraux. En effet, pour une concentration d'argon en excès donné, l'âge apparent obtenu pour un minéral peu concentré en potassium sera beaucoup affecté par cet excès que celui obtenu pour un minéral plus fortement concentré.

On observe ainsi que les excès d'argon sont globalement plus importants dans les phengites de l'échantillon NOK10d que dans les phengites de l'échantillon NOK10a, car les âges apparents obtenus sont plus vieux (les concentrations en potassium des phengites de ces deux échantillons étant similaires ; Tableau III-4 et 8). L'analyse par fusion ponctuelle d'un grain de phengite de l'échantillon NOK10a montre que les âges sont répartis selon un gradient d'âge décroissant du cœur vers la bordure du grain, comme cela avait précédemment été observé par Boundy et al. (1997a) pour des grains de phengite analysés dans d'autres éclogites de la nappe de Lindås. Par une étude couplée des zonations en âge et des variations de composition chimiques des grains de phengite par des analyses ponctuelles, Boundy et al. (1997a) ont démontré que les zonations en âge n'étaient pas corrélées à des variations de composition chimique des phengites. Cette observation signifie que l'excès d'argon était présent dans la roche au moment de la cristallisation des phengites, et qu'il a été partiellement évacué par diffusion volumique lors du refroidissement, ou bien que la cristallisation des phengites a été suffisamment lente pour enregistrer la décroissance de la pression partielle d'argon dans les roches au cours de la cristallisation des différentes phases éclogitiques. Cependant, concernant cette seconde hypothèse nous avons mentionné précédemment

l'extrême rapidité avec laquelle les granulites avaient été converties en éclogites au cours du métamorphisme calédonien. Ainsi, la cristallisation des minéraux éclogitiques a dû opérer en environ 1 Ma (Bjørnerud et al., 2002). Il paraît donc peu probable que la seconde hypothèse soit vérifiée dans le cas des phengites étudiées. De plus, les amphiboles de l'échantillon NOK10d qui ont cristallisé tardivement au cours de la rétro-morphose dans le faciès amphibolitique (15 Ma plus tard, Austrheim & Råheim, 1981 ; Austrheim, 1990 ; Bingen et al., 2001 ; Glodny & Austrheim, 2002) présentent des âges apparents plus anciens que *c.* 410 Ma, ce qui signifie que de l'argon en excès était encore présent au moment de la rétro-morphose dans les roches étudiées.

III.2.b Origine des excès d'argon

Au cours de notre étude, nous avons montré que les fluides qui étaient présents au moment de l'éclogitisation n'avaient pas permis de réhomogénéiser les compositions des différentes phases du système, et avaient évolué en circuit fermé après avoir été introduits dans le système. Au cours de l'éclogitisation, l'argon radiogénique présent dans le réseau cristallin des phases granulitiques contenant du potassium (antiperthites dans les plagioclases majoritairement) est libéré lors de la déstabilisation de ces minéraux. L'argon en excès ainsi libéré va se localiser dans la phase fluide présente étant donné que la solubilité de l'argon dans les fluides hydratés est très supérieure à celle de l'argon dans les silicates (Crovetto et al., 1982 ; Smith & Kennedy, 1983 ; Roselieb et al., 1999 ; Brooker et al., 1998 ; Wartho et al., 1999 ; Kelley, 2002 ; Watson & Cherniak, 2003). La phase fluide va alors pouvoir servir de vecteur à l'évacuation de l'excès d'argon. Cependant, les différentes études ont montré que le fluide circulait en système fermé dans la nappe de Lindås (Jamtveit et al., 1990 ; Matthey et al., 1994 ; Rockow et al., 1997 ; Boundy et al., 2002 ; Kühn, 2002 ; cette étude). Par conséquent, l'argon en excès concentré dans la phase fluide ne va pas pouvoir être évacué du système, il sera uniquement délocalisé. De plus, les différents modèles d'évolution du fluide éclogitisant ont montré que ce fluide se déshydratait au fur et à mesure des réactions de cristallisation des minéraux hydratés éclogitiques, et se chargeait en sel (e.g. Kühn, 2002 ; cette étude). Or les travaux traitant de la solubilité de l'argon dans les fluides (e.g. Crovetto et al., 1982 ; Smith & Kennedy, 1983) ont montré que la solubilité de l'argon dans les fluides diminuait quand la concentration en sel augmentait et quand la température diminuait. Ainsi, le fluide va se retrouver rapidement saturé en argon, et l'excès d'argon ne pouvant être contenu dans ce fluide sera redistribué dans les différentes phases minérales en fonction de

leur plus ou moins grande solubilité pour l'argon. Dans l'assemblage décrit pour nos échantillons, la phase présentant la plus forte solubilité pour l'argon est la phengite (Scherlock & Kelley, 2002) suivi du quartz et des amphiboles.

Une observation nous permet d'affirmer que l'argon radiogénique en excès mis en évidence dans nos échantillons provient de la granulite initiale et n'a pas été apporté par un fluide externe. En effet, nous avons montré que la quantité d'argon radiogénique en excès était plus importante dans l'échantillon NOK10d, qui est l'échantillon le plus riche en K ($K_2O = 1.94\%$), que dans l'échantillon NOK10a, qui est l'échantillon le moins riche en K ($K_2O = 0.61\%$). Cette interprétation est conforme aux observations rapportées par différentes études (e.g. Foland, 1979 ; Scaillet, 1996, 1998 ; Kelley, 2002 ; Sherlock & Kelley, 2002) qui ont montré que les excès d'argon, quand ils étaient hérités du protolithe, étaient d'autant plus importants que la concentration en potassium de la roche était grande. Cette conclusion confirme encore une fois que le fluide a circulé en système fermé dans la nappe de Lindås au cours du métamorphisme calédonien.

III.2.c Significations des variations de concentration d'argon en excès

Les concentrations variables d'argon en excès au sein de chaque grain de phengite analysés dans nos échantillons peuvent avoir plusieurs origines :

- 1- soit elles sont la conséquence de la cristallisation de cristaux de phengite en présence d'une quantité variable d'excès d'argon. Les variations locales de la quantité d'argon en excès à l'échelle de l'échantillon sont favorisées par l'existence d'hétérogénéités de composition qui ont été préservées durant le métamorphisme éclogitique (microdomaines);
- 2- ou bien elles traduisent des pertes ultérieures de cet excès d'argon par diffusion volumique, dont l'efficacité est variable en fonction de la taille, du chimisme et du site textural des grains.

Pour la seconde hypothèse, nous n'avons pas observé de corrélation directe entre la taille des grains et la quantité d'excès d'argon enregistrée. Si ce processus avait été à l'origine des concentrations variables d'argon en excès dans les différents grains de phengite, nous aurions dû observer un rajeunissement des âges plus important pour les grains les plus petits.

Cependant, la composition chimique des minéraux peut influencer les paramètres de diffusion volumique de l'argon au sein des minéraux. Dahl (1996) a montré que la diffusion de l'argon dans les minéraux était contrôlée par la porosité ionique de ceux-ci, qui elle-même était

fonction de la composition chimique des minéraux. Cette corrélation a également été mise en évidence par d'autres études (e.g. Monié, 1985 ; Harrison et al., 1985 ; Scailliet et al., 1992 ; Cheilletz et al., 1993). Pour les phengites, il semble que ce soient les variations de concentration en Fe et Mg qui représentent les facteurs les plus critiques. Cependant, les différences de composition en Fe et Mg entre les différents grains de phengite des échantillons analysés sont trop faibles pour être à l'origine de variations importantes dans les coefficients de diffusion entre les différents grains de phengite (Tableau III-4 et 8).

Par conséquent, la concentration variable d'argon en excès dans les phengites est directement reliée à des variations locales, à l'échelle de l'échantillon, de la quantité d'argon en excès disponible dans les fluides au moment de leur cristallisation. Ces hétérogénéités locales seraient fonction des hétérogénéités de composition de la granulite originelle qui n'auraient pas été effacées par la circulation des fluides.

III.2.d Evacuation des excès d'argon par diffusion volumique

La température de fermeture pour la diffusion de l'argon dans les micas dioctaédriques est estimée aux alentours de 450°C sur la base de mesures expérimentales et d'observations de terrain (e.g. Robbins, 1972 ; Von Blanckenburg et al., 1989 ; Hammerschmidt & Frank, 1991 ; Hammes & Bowring, 1994 ; Krischner et al., 1996 ; Dunlap, 1997). Cette température de fermeture est valable pour les muscovites, mais celle-ci doit être plus élevée pour les phengites plus riches en Fe et Mg en raison de la diminution de porosité ionique que la substitution du Fe et du Mg à l'Al entraîne (e.g. Dahl, 1996). Cependant, les conditions de température qui se sont maintenues durant au moins 15 Ma après la cristallisation des phengites (délai entre l'éclogitisation et l'amphibolitisation), supérieures à 650°C (Austrheim & Griffin, 1985 ; Jamtveit et al., 1990 ; Van Wyck et al., 1990 ; Boundy et al., 1992, 1996 ; Matthey et al., 1994 ; Kühn, 2002), sont favorables à un comportement des phengites en système ouvert par rapport à l'argon depuis leur cristallisation jusqu'à l'amphibolitisation. Dans ce cas, l'incorporation d'excès d'argon pourrait se faire tardivement à partir du fluide évolué encore présent dans la roche au moment de l'amphibolitisation. Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, les gradients d'âge observés au sein des grains de phengites sont en faveur d'un excès d'argon incorporé au sein des phengites au moment de leur cristallisation et partiellement évacué par diffusion volumique durant le refroidissement (Boundy et al., 1997a ; cette étude).

III.3 Conclusion

III.3.a Le problème des excès d'argon dans les roches de haute pression

Des excès d'argon ont fréquemment été reportés pour des phengites analysées dans des éclogites (i.e. Chopin & Monié, 1984 ; Monié, 1985 ; Monié & Chopin, 1991 ; Dallmeyer et al., 1990 ; Tonarini et al., 1993 ; Li et al., 1994 ; Arnaud & Kelley, 1995 ; Ruffet et al., 1995, 1997 ; Inger et al., 1996 ; Scaillet, 1996 ; El-Shazly et al., 2001 ; Sherlock & Kelley, 2002). Cependant, l'origine des excès d'argon est rarement discutée. Ceux-ci peuvent être d'origine externe, introduits dans le système par un fluide par exemple, ou hérité du système comme c'est le cas pour les échantillons que nous avons étudiés. Dans les deux cas, les raisons généralement invoquées pour expliquer que les excès d'argon n'ont pas été évacués ultérieurement du système sont :

- les conditions de température associées au métamorphisme éclogitique (HP-BT) qui sont souvent peu favorables à la diffusion de l'argon,
- une exhumation très rapide des éclogites,
- la composition particulière des phengites par rapport aux autres micas qui favorise la rétention de l'argon (pour les phengites riches en Mg ; e.g. Scaillet et al., 1992)
- l'absence de phase fluide (comme cela est souvent reporté pour les roches HP-BT) pouvant jouer le rôle de vecteur pour l'évacuation de l'argon en excès (e.g. Scaillet, 1996, Sherlock & Kelley, 2002),
- la faible porosité du système à HP qui limite la diffusion de l'argon.

Cependant, pour les éclogites de la nappe de Lindås, nous avons montré que les conditions de température ainsi que le taux de refroidissement n'étaient pas des facteurs limitants au premier ordre pour l'évacuation de l'argon en excès par diffusion volumique, et qu'une phase fluide était présente dans le système. De plus, Jamtveit et al. (1990) ont démontré que la conversion des granulites en éclogites durant le métamorphisme calédonien était accompagnée d'une augmentation de la perméabilité des roches. Toutefois, une augmentation de la perméabilité peut également entraîner la formation de pièges pour l'argon en excès libéré lors de la déstabilisation des minéraux granulitiques, et ainsi favoriser la rétention de l'argon en excès au sein des éclogites.

Pour les échantillons étudiés, le facteur limitant à l'évacuation de l'argon radiogénique produit durant 500 Ma, est le mode de circulation des fluides durant le métamorphisme calédonien. En effet, il a été démontré que le fluide après avoir été introduit dans le système, évoluait en système fermé et que sa composition était modifiée au fur et à mesure des réactions métamorphiques. Le fluide se charge en argon radiogénique, mais aussi se déshydrate et se charge en sels, ce qui entraîne une variation de la solubilité de l'argon dans celui-ci. Le fluide se retrouvera donc rapidement saturé en argon radiogénique. L'argon sera alors redistribué entre les différentes phases minérales du système en fonction de leur coefficient de solubilité pour l'argon.

III.3.b Comparaison des âges Rb/Sr et Ar/Ar des phengites

Plusieurs auteurs ont mis en garde les géochronologistes sur le fait que malgré la présence d'argon en excès dans les minéraux analysés, les résultats des datations effectuées sur ces minéraux pouvaient paraître de très bonne qualité et être très cohérents (e.g. Pankhurst et al., 1973 ; Roddick et al., 1980 ; Foland, 1983 ; McDougall & Harrison, 1988 ; Li et al., 1994 ; Ruffet et al. 1995 ; Boundy et al., 1997 ; Sherlock & Arnaud, 1999). C'est pourquoi certains auteurs ont couplé systématiquement une analyse Ar/Ar à une analyse Rb/Sr pour identifier la présence potentielle d'argon en excès en partant de l'hypothèse que la température de fermeture de l'argon étant inférieure à celle du Sr dans les phengites, les âges argons doivent être équivalents ou plus jeunes que les âges Rb/Sr mesurés sur ces minéraux (e.g. Li et al., 1994; Inger et al., 1996 ; Ruffet et al., 1997 ; Sherlock & Arnaud, 1999 ; El-Shazly et al., 2001). Cependant, pour les échantillons que nous avons étudiés, nous démontrons que cette approche ne peut pas garantir la reconnaissance d'excès d'argon dans les phengites. En effet, l'âge Rb/Sr obtenu sur la population de phengite de l'échantillon NOK10d (694 ± 49 Ma) est plus vieux que les âges argons obtenus pour des phengites du même échantillon (entre 520 et 451 Ma). Cette séquence d'âge laisserait supposer que les âges argon ne sont pas perturbés par la présence d'excès d'argon. Cependant, nous avons démontré que les âges obtenus par la méthode Rb/Sr pour les phengites de l'échantillon NOK10d étaient "vieillis" en raison d'un déséquilibre isotopique initial, comme les âges obtenus par la méthode Ar/Ar dans le cas où des excès d'argon sont présents. Par conséquent l'obtention d'âges Ar/Ar plus jeunes ou proches des âges Rb/Sr n'est pas toujours un critère suffisant pour juger de l'inexistence d'excès d'argon. La multiplication d'analyses argons de différents grains d'une même espèce

minérale au sein d'un échantillon permet par contre de mettre en évidence des excès d'argon quand la dispersion entre les différents âges obtenus est grande.

IV Discussion des données géochronologiques Sm/Nd

IV.2 Avant propos

L'idée première était d'obtenir des isochrones à partir de différentes fractions de grenats séparées au sein d'un même échantillon comme cela avait été fait pour les phengites datées par la méthode Rb/Sr. Ainsi quatre fractions de grenats ont été séparées dans l'échantillon NOK10a et trois dans l'échantillon NOK10d. Cependant, il s'est avéré que les différentes fractions analysées ne présentaient pas une dispersion suffisante dans un diagramme isochrone Sm/Nd pour nous permettre de tracer des isochrones internes au sein de ces populations. Par conséquent les résultats obtenus par la méthode Sm/Nd sont moins riches en informations que ceux obtenus pour la méthode Rb/Sr sur les mêmes échantillons. Toutefois un certain nombre d'observations pertinentes par rapport à l'application de la méthode Sm/Nd sont présentées ici.

IV.3 Le problème des inclusions et les expériences de lessivage

Un des problèmes récurrents concernant les datations Sm/Nd sur grenat, est la présence d'inclusions sub-microscopiques de minéraux réfractaires qui perturbent les rapports isotopiques $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurés dans les grenats (e.g. Vance & O'Nions, 1992 ; Vance & Holland, 1993 ; Zhou & Hensen, 1995 ; Hensen & Zhou, 1995 ; De Wolf et al., 1996 ; Scherer et al., 2000 ; Luais et al., 2001). Plusieurs études sur ce thème ont démontré que la réalisation de lessivages acides de fractions de grenats avant d'effectuer les analyses isotopiques pouvait éliminer en partie ces inclusions et améliorer la précision et la validité des âges Sm/Nd obtenus (e.g. Zhou & Hensen, 1995 ; DeWolf et al., 1996 ; Amato et al., 1999 ; Scherer et al., 2000 ; Thöni, 2003). Nous avons donc suivi cette procédure pour notre étude. Cependant, nous avons également effectué des analyses des éléments en trace des fractions de grenats sélectionnées pour les datations Sm/Nd, ainsi que des lessivats issus des expériences de lessivages. L'ensemble de ces données a alors été comparé à des données obtenues par analyse ponctuelles sur lame épaisses par LA-ICP-MS de grains de grenat et de

minéraux issus de l'altération des grenats effectuées. La comparaison entre les résultats obtenus au cours de ces différentes analyses nous a permis de déterminer avec précision quelles étaient les phases qui contribuaient au budget en Sm et Nd des fractions de grenats analysés pour les datations Sm/Nd. Mais aussi, de déterminer à quelle phase étaient rattachés le Sm et Nd mobilisés lors des lessivages. Ainsi nous avons démontré que pour les échantillons étudiés, le budget en Sm et Nd des fractions de grenats analysées n'était pas influencé par la présence de minéraux réfractaires en inclusion. De plus nous avons montré que les lessivages en HCl 2.5N remobilisaient en partie les minéraux d'altération des grenats (amphibole sodi-calcique majoritairement) qui sont plaqués en bordure de certains grains de grenat ou localisés dans des fractures de ces grains de grenat, mais lessivaient également le réseau cristallin des grenats. Par conséquent les lessivats sont le résultat d'un mélange entre une composante grenat et une composante minéraux d'altération (amphibole). Les analyses isotopiques en Sm/Nd effectuées sur ces lessivats ont démontré que la composante grenat était dominante dans les lessivats.

IV.4 La résistance du système Sm/Nd dans les grenats au cours du métamorphisme éclogitique

Les fractions de grenat des deux échantillons que nous avons étudiés sont constituées de grenats hérités de la paragenèse granulitique. Nous avons montré que dans l'échantillon NOK10d, les grenats granulitiques étaient entourés d'une bordure de grenat éclogitique secondaire. Par conséquent, les fractions de grenat de l'échantillon NOK10d sont composées d'un mélange entre grenat granulitique et grenat éclogitique. Cependant, grâce à une analyse détaillée des éléments en trace dans les grenats de cet échantillon, nous avons démontré que la composante grenat éclogitique était très minoritaire par rapport à la composante grenat granulitique. Ainsi, les fractions de grenat analysées dans cet échantillon sont très largement représentatives des grenats granulitiques.

Aucune autre fraction minérale de l'assemblage granulitique n'a pu être analysée dans ces échantillons, étant donné que les grenats sont les seules reliques de l'assemblage granulitique originel. Par conséquent, seuls des âges apparents calculés à partir d'isochrones tracées entre les fractions de grenat et des fractions de symplectite, disthène et la roche totale ont été obtenus. Les âges ainsi calculés se sont révélés très proche de c. 930 Ma, l'âge retenu pour la granulitisation (un âge apparent de 916 ± 51 Ma a été obtenu dans l'échantillon NOK10a et de

935±56 Ma dans l'échantillon NOK10d ; Figure V-7). Ces résultats suggèrent que les grenats hérités de la paragenèse granulitique ont préservés leurs caractéristiques isotopiques au cours de l'événement éclogitique. Et que, par conséquent, ceux-ci n'ont pas subi de rééquilibrage isotopique notable lors de l'éclogitisation. Dans le cas contraire un âge apparent beaucoup plus proche de *c.* 425 Ma aurait été obtenu.

Cette constatation est en accord avec les données connues pour la diffusion du Nd dans les grenats. D'après les données expérimentales de diffusion des REEs dans les grenats (e.g. Coghlan, 1990 ; Ganguly et al., 1998 ; Van Orman et al., 2002), et les observations de terrain (e.g. Jagoutz, 1988 ; Hensen & Zhou, 1995), il a été montré que la diffusion volumique du Nd dans les grenats n'est plus effective pour des températures inférieure à 750°C pour des taux de refroidissement de 1°C Ma⁻¹. Cette température de fermeture minimale du système Sm/Nd dans les grenats est équivalente au pic de température atteint durant le métamorphisme éclogitique. Jamtveit et al. (1990) ont démontré que la température maximale atteinte durant cet événement métamorphique doit être inférieure à 740°C en raison de la présence de paragonite décrite dans certaines éclogites de la nappe de Lindås. Par conséquent, le fait que les grenats hérités de l'assemblage granulitique n'aient pas été rééquilibrés isotopiquement lors de cet événement métamorphique renforce l'idée que la diffusion volumique du Nd dans les grenats n'est pas efficace pour des températures inférieures à 750°C.

Van Wyck et al. (1996) avaient également mis en évidence que les rapports isotopiques de l'oxygène des grenats hérités de la paragenèse granulitique n'avaient pas été modifiés au cours de l'événement éclogitique. Ces observations sont en accord avec les travaux de Zheng et al. (2002) qui montrent que, comme la diffusion de l'oxygène dans les grenats est plus rapide que celle du Nd, si les rapports isotopiques de l'oxygène n'ont pas été rééquilibrés durant un événement métamorphique, il y a, par conséquent, peu de chance pour que le système Sm/Nd ait été rééquilibré dans les grenats. Sur la base de ces observations, Zheng et al. (2002) avaient proposé de coupler des analyses Sm/Nd à des mesures des rapports isotopiques de l'oxygène afin de tester la validité des datations Sm/Nd sur grenat.

Cette étude apporte la preuve, une foi de plus, qu'en l'absence de recristallisation, un minéral ne pourra pas être rééquilibré isotopiquement durant un événement métamorphique.

C*onclusions*
et

P*erspectives*

Principaux résultats obtenus au cours de cette thèse

L'objectif de cette thèse était d'apporter des contraintes nouvelles sur le comportement des radiochronomètres Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd au cours d'une histoire polymétamorphique. Pour atteindre ce but, ce travail s'est focalisé sur l'étude de deux échantillons d'éclogites prélevés dans la nappe de Lindås (Arc de Bergen, Norvège). Ces éclogites se sont formées au Calédonien suite à l'imprégnation de granulites grenvilliennes par des fluides hydratés, imprégnation, contrôlée par la déformation associée au métamorphisme éclogitique.

Les différents points abordés au cours de ce travail par rapport à la compréhension des réponses des radiochronomètres Rb/Sr et Sm/Nd concernent : le comportement isotopique des minéraux hérités de la granulite initiale (dans le cas présent, les grenats) au cours du métamorphisme de haute pression, la signature isotopique des minéraux néoformés au cours du métamorphisme de haute pression et en particulier les phengites, et les équilibres et déséquilibres isotopiques enregistrés au cours d'une histoire polymétamorphique. Pour le système Ar/Ar nous nous sommes intéressés en particulier aux problèmes des excès d'argon fréquemment reportés pour les roches de haute pression en essayant de caractériser l'origine de ces excès et de décrire le comportement de l'argon au cours d'un événement métamorphique de type éclogitique.

L'approche analytique que nous avons adoptée au cours de ce travail s'est révélée très puissante pour décrire et comprendre le comportement des systèmes isotopiques au cours du polymétamorphisme. La première partie de l'étude consiste en une reconnaissance précise des différents sites texturaux d'un échantillon, ainsi que des réactions minéralogiques qui opèrent au sein de ces sites lors du métamorphisme éclogitique. Ces observations ont ensuite été complétées par une étude approfondie de la composition chimique des minéraux granulitiques hérités, des minéraux éclogitiques néoformés, et des minéraux qui ont cristallisé au cours de la rétrogenèse des éclogites dans le faciès amphibolitique, et ce, en regard des différents sites texturaux préalablement identifiés. Nous avons ainsi estimé l'échelle de redistribution des éléments entre les différents sites texturaux au cours du métamorphisme éclogitique, puis amphibolitique, et décrit l'évolution de la composition chimique de la phase fluide associée au métamorphisme calédonien.

Le travail de reconnaissance et de caractérisation chimique des minéraux en fonction de leur site de cristallisation, couplé à une étude géochronologique fine, impliquant par exemple, l'analyse par la méthode Rb/Sr de plus d'une dizaine de fractions de phengites

séparées au sein d'un même échantillon, nous a permis d'identifier quels étaient les populations de phengite qui présentaient un déséquilibre isotopique et quelles étaient celles qui étaient à l'équilibre isotopique. Ainsi nous avons été en mesure d'identifier à quel processus pouvait être rattaché le rééquilibrage ou le non rééquilibrage d'un système isotopique, et de proposer un modèle afin d'expliquer le comportement des systèmes isotopiques au cours du métamorphisme.

Nous avons ainsi démontré une corrélation directe entre déséquilibre isotopique et déséquilibre chimique à l'échelle de l'échantillon. Ces déséquilibres sont matérialisés par la présence de microdomaines d'équilibre au sein desquels la redistribution des éléments et des isotopes opère en système fermé. Ainsi nous mettons en évidence qu'au sein d'un microdomaine donné, la composition chimique et isotopique des minéraux éclogitiques néoformés est fonction de la composition des minéraux précurseurs qui sont présents au sein du microdomaine à partir desquels ils ont recristallisé. De plus, les minéraux hérités de la paragenèse granulitique ont préservé leur composition isotopique initiale et n'ont donc pas été rééquilibrés durant le métamorphisme de haute pression (cas des grenats en Sm/Nd). En effet, les grenats n'enregistrent pas l'âge calédonien (âges Sm/Nd entre 935 ± 56 et 916 ± 51 Ma). Cette dernière observation est en accord avec des observations faites par différents auteurs dans la nappe de Lindås (e.g. Cohen et al., 1988 ; Burton et al., 1995 ; Kühn et al., 2000).

Ce processus de redistribution localisée des éléments au sein de microdomaines entraîne de forts déséquilibres isotopiques entre les différentes phases minérales de la roche au moment de la cristallisation des minéraux éclogitiques bien que ces recristallisations soient accompagnées par de la déformation et de la circulation de fluides. Ces déséquilibres conduisent à l'obtention d'âges sans signification géologique, intermédiaires entre l'âge de cristallisation des minéraux précurseurs (c. 930 Ma pour les roches étudiées) et l'âge de cristallisation des minéraux néoformés (c. 425 Ma pour les roches étudiées). Ainsi les âges Rb/Sr obtenus pour nos échantillons se répartissent entre 672 ± 180 Ma et 694 ± 49 Ma pour les populations de phengites présentant le déséquilibre isotopique le plus important. Nous montrons que ces déséquilibres n'ont pu être corrigés post-cristallisation par des processus de diffusion dans les échantillons étudiés, en raison de la composition chimique critique des phases impliquées. En effet, les phengites des roches étudiées présentent une richesse exceptionnelle en Sr (plus de 1000 ppm). Nous avons également suggéré que la texture granoblastique des granulites initiales pouvait constituer un facteur favorisant l'isolement de microdomaines lors des recristallisations dans le faciès éclogitique. De même, le temps très court durant lequel ces recristallisations sont effectuées (environ 1 Ma ; Bjørnerud et al., 2002)

pourrait être à l'origine d'une mauvaise redistribution des éléments à l'échelle de l'échantillon.

Nous avons également démontré que des minéraux dont le mode de cristallisation a impliqué préalablement un brassage complet des éléments sont à l'équilibre isotopique. En effet, dans ce cas, les minéraux ont cristallisé à partir d'un système de composition isotopique homogène. C'est le cas par exemple de minéraux qui se forment à partir d'éléments lessivés et transportés par les fluides à l'échelle de l'échantillon (lentilles de quartz à phengites de l'échantillon NOK10a ; l'âge Rb/Sr de 457 ± 71 Ma obtenu pour cette population de phengite recouvre l'âge de l'éclogitisation de *c.* 425 Ma), ou à l'échelle de l'affleurement (veines de quartz à phengite et épidote). C'est également le cas de minéraux qui cristallisent au sein de pegmatites issues de la fusion partielle des granulites en raison de l'introduction d'un fluide hydraté durant le métamorphisme éclogitique.

Il apparaît donc que le facteur le plus important garantissant un rééquilibrage isotopique pour les systèmes Rb/Sr et Sm/Nd au cours d'un événement métamorphique, soit la redistribution homogène des éléments à l'échelle de l'échantillon. La recristallisation, la circulation de fluides ainsi que la déformation n'apparaissent pas comme des processus suffisants pour garantir cette redistribution homogène des éléments et donc un rééquilibrage isotopique complet. La mise en solution des éléments d'un système ainsi que la fusion partielle sont deux processus d'homogénéisation beaucoup plus efficaces en faveur de l'équilibre isotopique.

Pour le système Ar/Ar, nous avons mis en évidence que les excès d'argon qui ont été détectés dans les minéraux du métamorphisme calédonien, étaient hérités de la granulite initiale. En effet, l'argon radiogénique produit par la désintégration du potassium contenu dans les granulites durant au moins 500 Ma n'a pas été évacué des roches au moment du métamorphisme éclogitique calédonien. Les âges argons obtenus pour les deux échantillons étudiés s'échelonnent entre 425 et 520 Ma. Le modèle d'évolution de la composition du fluide éclogitisant au cours du métamorphisme calédonien, nous a permis de décrire le comportement de l'argon durant cette étape métamorphique, et d'expliquer pourquoi l'argon radiogénique préalablement accumulé dans le système n'avait pas été évacué. Le comportement de l'argon a été décrit en considérant l'argon en tant qu'élément en trace et en raisonnant en terme de solubilité de celui-ci dans les différentes phases du système.

Il a été démontré que le fluide hydraté qui est introduit dans la nappe de Lindås au moment de l'éclogitisation, a évolué en circuit fermé au cours du métamorphisme calédonien. La solubilité de l'argon étant plus élevée dans les fluides aqueux que dans les silicates,

l'argon radiogénique préalablement accumulé dans le système va être piégé par la phase fluide. Cependant le fluide se déshydrate au fur et à mesure des réactions d'hydratation, mais aussi, se charge en sels au cours de la déstabilisation des minéraux granulitiques puis éclogitiques. La conséquence de ceci est que la solubilité de l'argon dans la phase fluide diminue, et le fluide se trouve alors rapidement saturé en argon radiogénique. L'argon en excès est alors redistribué entre les différentes phases minérales des roches en fonction de sa solubilité dans ces différentes phases. Dans le cadre de cette étude, ce sont principalement les phengites qui piègent les excès d'argons.

Ce modèle met en évidence que la circulation d'un fluide en système fermé sera défavorable à l'évacuation des excès d'argons. Cette étude démontre l'importance de traiter le problème des excès d'argon en raisonnant en terme de solubilité de l'argon dans les différentes phases composant un système comme l'a souligné Kelley (2000). Ceci, afin de décrire le comportement de l'argon au cours d'événements métamorphiques.

Stratégie d'étude pour de futures datations

Il apparaît donc que pour décrire le comportement des systèmes isotopiques et interpréter des données de géochronologie, il est essentiel de comprendre comment a opéré la redistribution des éléments à l'échelle de l'échantillon au cours de l'événement métamorphique qu'on cherche à dater. Les datations de type Rb/Sr ou Sm/Nd sont basées sur des analyses globales de fractions minérales séparées au sein d'un échantillon. Or, s'il existe des microdomaines d'équilibre au sein de l'échantillon étudié, les fractions de minéraux séparées vont moyenner les compositions isotopiques de minéraux localisés dans différents microdomaines, ce qui conduira à l'obtention d'âges sans signification géologique. Il semble donc pertinent, avant de mettre en oeuvre des analyses isotopiques de ce type (très lourdes et fort coûteuses), de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon à dater. Au cours de notre étude, nous avons démontré l'énorme intérêt de coupler des analyses in situ des éléments en trace par un système d'ablation laser couplé à un ICP-MS, à une étude pétrologique détaillée pour juger de l'ampleur de la redistribution des éléments au cours d'un événement métamorphique. Ces analyses demandent un temps de préparation beaucoup moins long étant donné que la préparation de l'échantillon consiste en la fabrication de lame mince ou de lame épaisse. Les critères qui vont alors permettre de juger de déséquilibres potentiels sont : la

préservation de reliques de minéraux métastables hérités de la paragenèse initiale et l'existence de microdomaines d'équilibre où la composition chimique des minéraux néoformés est fonction de la composition chimique de l'environnement local.

Les observations que nous avons reportées précédemment nous fournissent également des clefs pour le choix des échantillons lors d'études futures. Ainsi, si on cherche à dater un événement métamorphique avec précision, il semble judicieux de s'assurer qu'il y ait eu une redistribution suffisante des éléments au cours du métamorphisme afin de garantir l'équilibre du système isotopique étudié au moment de sa fermeture. Choisir de dater des veines issues de la précipitation d'éléments en excès lessivés lors de l'événement métamorphique considéré, ou des produits de fusion partielle (si de la fusion partielle a été mise en évidence pour l'événement métamorphique considéré) apparaît comme un bon moyen de s'affranchir des problèmes de déséquilibre isotopique qui aurait pu subsister dans un système pour lequel la redistribution homogène des éléments n'aurait pas été efficace.

Perspectives

Quand il a été démontré qu'un âge Rb/Sr par exemple, obtenu à partir de l'alignement de différentes fractions de micas dans un diagramme isochrone, correspondait à un âge de refroidissement, il est très intéressant de pouvoir relier précisément cet âge à une température. En effet, si l'approche présentée précédemment est répétée pour différentes espèces minérales et/ou pour différents systèmes isotopiques, il est possible de calculer des taux de refroidissement et des vitesses d'exhumation des roches quand le trajet pression température des roches étudiées est bien contraint (thermochronologie). Ces paramètres vont être de première importance dans la reconstruction de processus géodynamiques. Cependant la fermeture d'un système isotopique pour un minéral donné est dépendante d'un nombre important de paramètres tels que : la taille des grains, la composition modale de la roche étudiée, le taux de refroidissement, la composition chimique des différentes phases du système, la présence ou non d'une phase fluide, et bien sûr des paramètres de diffusion de l'élément considéré dans le minéral étudié. La liste des paramètres influant sur la fermeture d'un système peut paraître décourageante. Toutefois, il doit être possible de calculer des températures de fermeture par modélisation si on peut décrire précisément ces différents paramètres dans le système étudié. Cependant, la plus grande incertitude concerne les

paramètres de diffusion des éléments considérés pour différentes phases minérales présentes dans le système roche. Par exemple, il n'existe aucune donnée expérimentale sur la diffusion du Sr dans les micas dioctaédriques. De même aucune expérience de diffusion du Sr ou des terres rares n'a été effectuée sur les épidotes, alors que ce minéral, très fréquent dans les éclogites, joue un rôle très important dans les processus d'échanges isotopiques par diffusion volumique et intergranulaire comme cela a été mis en évidence au cours de cette étude. De la même façon, il serait intéressant d'obtenir des données expérimentales sur la solubilité de l'argon dans les silicates, et notamment dans les micas. Cette liste non exhaustive représente autant de champs d'investigation potentiels pour des études à venir.

Au cours de cette thèse, nous avons également mis en évidence le grand intérêt d'étudier par des méthodes d'analyses *in situ* LA-ICP-MS couplées à des analyses conventionnelles en mode liquide par ICP-MS la répartition des éléments en trace entre les différentes phases minérales au cours du métamorphisme. En effet, cette approche permet d'évaluer le flux des éléments et d'apprécier la redistribution à l'échelle de l'échantillon des différents éléments qui sont considérés lors de datations Rb/Sr et Sm/Nd par exemple. L'analyse *in situ* des éléments en trace par LA-ICP-MS est un mode d'analyse encore récent qui va très probablement être optimisé au cours des années à venir et deviendra un moyen d'investigation extrêmement puissant pour décrire le comportement des éléments au cours du métamorphisme à l'échelle de l'échantillon. En effet, à ce jour, il existe une littérature importante portant sur le comportement des éléments en trace au cours du métamorphisme. Cependant, la majorité de ces études décrit le comportement des éléments à l'échelle régionale pour discuter par exemple du recyclage des éléments dans le manteau lors des processus de subduction (e.g. Sorensen & Grossman, 1989 ; Shatsky et al., 1990 ; Tribuzio et al., 1996 ; Sorensen et al., 1997 ; Nagazaki & Enami, 1998 ; Arculus et al., 1999 ; Becker et al., 2000 ; Herman, 2002 ; Zack et al., 2002a ; Spandler et al., 2003 ; Rubatto & Herman, 2003). Peu d'études ont par contre discuté du comportement des éléments en trace à l'échelle de l'échantillon par rapport à la redistribution des éléments entre différents sites texturaux au cours du métamorphisme (e.g. Messiga et al., 1995 ; Sassi et al., 2000). Nous avons montré cependant que ce type d'approche pouvait apporter des informations très importantes pour l'interprétation de données géochronologiques par exemple. Ainsi étudier le comportement et la redistribution des éléments en trace lors des processus métamorphiques grâce à des méthodologies modernes est un autre domaine d'étude qui permettrait d'apporter des informations importantes pour contraindre le comportement des systèmes isotopiques.

***R**éférences*

- Abouchami, W., Hofman, A.W. & Galer, S.J.G., 2000. High precision lead isotope systematics of lavas from the Hawaiian Scientific Drilling Project. *Chemical Geology*, **169**, 187-209.
- Agard, P., Monié, P., Jolivet, L. & Goffé, B., 2002. Exhumation of the Schistes Lustrés complex: in situ laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints and implications for the Western Alps. *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 599-618.
- Ahn, J. H. Peacor, D. R., Essene, E. J., 1985. Coexisting paragonite-phengite in blueschist eclogite; a TEM study. *American Mineralogist*, **70**, 1193-1204.
- Akagi, T., Shabani, M.B., & Masuda, A., 1993. Lanthanide tetrad effect in Kimuraite ($\text{CaY}_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Implication for a new geochemical index. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2899-2905.
- Alirezaei, S. & Cameron, E.M., 2002. Mass balance during gabbro-amphibolite transition, Bamble Sector, Norway; implications for petrogenesis and tectonic setting of the gabbros. *Lithos*, **60**, 21-45.
- Allen, A.R. & Stubbs D., 1982. An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ study of a polymetamorphic complex in the Arunta block, Central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **79**, 319-332.
- Amato, J.M., Johnson, C.M., Baumgartner, L.P. & Beard, B.L., 1999. Rapid exhumation of the Zermatt-Saas ophiolite deduced from high-precision Sm-Nd and Rb-Sr geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 425-438.
- Amisano-Canesi, A., Chiari, G., Ferraris, G., Ivaldi, G. & Soboleva, S.V., 1994. Muscovite-and phengite-3T: Crystal structure and conditions of formation. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 789-796.
- Andersen, T.B., 1998. Extensional tectonics in the Caledonides of Southern Norway, an overview. *Tectonophysics*, **285**, 333-351.
- Andersen, T.B. & Jamtveit, B., 1990. Uplift of deep crust during orogenic extensional collapse: a model based on field observations in the Sogn-Sunnfjord region of W. Norway. *Tectonics*, **9**, 1097-1111.
- Andersen, T.B., Berry, H.N., Lux, D.R. & Andresen, A., 1998. The tectonic significance of pre-Scandian $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ phengite cooling ages in the Caledonides of western Norway. *Journal of the Geological Society of London*.
- Andersen, T.B., Osmundsen, P.T. & Jolivet, L., 1994. Deep crustal fabrics and a model for the extensional collapse of the south-west Norwegian Caledonides. *Journal of Structural Geology*, **16**, 1191-1203.

- Andersen, T., Austrheim, H. & Burke, E.A.J., 1991. Fluid-induced retrogression of granulites in the Bergen Arcs, Caledonides of W. Norway : Fluid inclusion evidence from amphibolite-facies shear zones. *Lithos*, **27**, 29-42.
- Andersen, T., Austrheim, H. & Burke, E.A.J., 1991. Mineral-fluid-melt interaction in high-pressure shear zones in the Bergen Arcs nappe complex, Caledonides of W. Norway : Implications for the fluid regime in Caledonian eclogite-facies metamorphism. *Lithos*, **27**, 187-204.
- Andersen, T., Austrheim, H. & Burke, E.A.J., 1990. Fluid inclusions in granulites and eclogites from the Bergen Arcs, Caledonides of W. Norway. *Mineralogical Magazine*, **54**, 145-158.
- Andréasson, P.G. 1986. Seve terranes, Swedish Caledonides. *GFF Meeting Proceedings. Geol. Foren Stockholm Forh.*, **108**, 261-263.
- Andréasson, P.G., Gee, D.G. & Sukotji, S., 1985. Seve eclogites in the Norrbotten Caledonides, Sweden. In: Gee, D.G., Sturt, B.A., (Eds.), *The Caledonide Orogen-Scandinavia and Related Areas*. Wiley & Sons Ltd, Chichester, 887-901.
- Arculus, R.J., Lapierre, H. & Jaillard, E., 1999. Geochemical window into subduction and accretion processes; Raspas metamorphic complex, Ecuador. *Geology*, **27**, 547-550.
- Armstrong, R. L., Jager, E., & Eberhardt, P., 1966. A comparison of K-Ar and Rb-Sr ages on Alpine biotites. *Earth and Planetary Science Letters*, **1**, 13-19.
- Arnaud, N.O. & Kelley, S., 1995. Evidence for excess argon during high pressure metamorphism in the Dora maira massif (Western Alps, Italy), using an ultra-violet laser ablation microprobe ^{40}Ar - ^{39}Ar technique. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **121**, 1-11.
- Austrheim, H., 1990. The granulite-eclogite facies transition : A comparison of experimental work and a natural occurrence in the Bergen Arcs, western Norway. *Lithos*, **25**, 163-169.
- Austrheim, H., 1987. Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear-zones. *Earth and Planetary Sciences Letters*, **81**, 221-232.
- Austrheim, H., 1986. Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. *Earth and Planetary Science Letter*, **81**, 221-232.
- Austrheim, H. & Boundy, T.M., 1994. Pseudotachylytes Generated During Seismic Faulting and Eclogitization of the Deep Crust. *Science*, **265**, 82-83.
- Austrheim, H. & Griffin, W.L., 1985. Shear deformation and eclogite formation within granulite-facies anorthosites of the Bergen arcs, western Norway. *Chemical Geology*, **50**, 267-281.
- Austrheim, H. & Råheim, A., 1981. Age relationships within the high grade metamorphic rocks of the Bergen Arcs, western Norway. *Terra Cognita*, **1**, pp.33.
- Austrheim, H., Erambert, M. & Engvick, A.K., 1997. processing of crust in the root of the Caledonian continental collision zone : the role of eclogitization. *Tectonophysique*, **273**, 129-153.

- Austrheim, H., Erambert, M. & Boundy, T.M., 1996. Garnets recording deep crustal earthquakes. *Earth and Planetary Science Letters*, **139**, 223-238.
- Bailey, S.W., 1984. Crystal chemistry of the true micas. *Reviews in Mineralogy*, **13**, 13-61.
- Barnicoat, A.C. & Cartwright, I., 1997. The gabbros-eclogites transformation: an oxygen isotope and petrographic study of west Alpine ophiolites. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 93-104.
- Baker, J., Bickle, M. J., Buick, I. S., Holland, T. J. B. & Matthews, A., 1989. Isotopic and petrological evidence for the infiltration of water-rich fluids during the Miocene M2 metamorphism on Naxos, Greece. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2037-2050.
- Bau, M., 1997. The lanthanide tetrad effect in highly evolved felsic igneous rocks – a reply to the comment by Y. Pan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **128**, 409-412.
- Bau, M. & Dulski, P., 1996. Comparative study of yttrium and rare earth elements behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **119**, 213-223.
- Baxter, E.F., et al., DePaolo, D.J. & Renne, P.R., 2002. Spatially correlated anomalous $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ « age » variations in biotites about a lithologic contact near Simplon Pass, Switzerland: A mechanistic explanation for excess argon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 1067-1083.
- Bea, F. & Montero, P., 1999. Behavior of accessory phases and redistribution of Zr, REE, Y, Th and U during metamorphism and partial melting of metapelites in the lower crust : An example from Kinzigite Formation of Ivrea-Verbano, NW Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 1133-1153.
- Becker, H., 1997. Sm-Nd garnet ages and cooling history of high-temperature garnet peridotite massifs and high-pressure granulites from Lower Austria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **127**, 224-236.
- Becker, H., Jochum, K.P. & Carlson, R.W., 2000. Trace element fractionation during dehydration of eclogites from high-pressure terranes and the implications for element fluxes in subduction zones. *Chemical Geology*, **163**, 65-99.
- Belluso, E., Ruffini, R., Schaller, M. & Villa, I. M. , 2000. Electron-microscope and Ar isotope characterization of chemically heterogeneous amphiboles from the Palala Shear Zone, Limpopo Belt, South Africa. *European Journal of Mineralogy*, **12**: 45-62.
- Berger, G.W. & York, D. 1981. Geothermometry from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 795-812.

- Bergström, J. & Gee, D.G., 1985. The Cambrian in Scandinavia. . In: Gee, D.G. & Sturt, B.A. (eds.), *The Caledonide Orogen – Scandinavian related areas*. Wiley, Chichester, pp. 247-271.
- Bernard-Griffiths, J., Peucat, J.-J. & Ménot, R.-P., 1991. Isotopic (Rb-Sr, U-Pb and Sm-Nd) and trace element geochemistry of eclogites from the pan-African Belt : A case study of REE fractionation during high-grade metamorphism. *Lithos*, **27**, 43-57.
- Bernard-Griffiths, J., Peucat, J.-J., Cornichet, J., Ponce de Léon, M.I. & Ibarguchi, J.I.G., 1985. U-Pb, Nd isotope and REE geochemistry in eclogites from the Cabo Ortegal complex, Galicia, Spain : an example of REE immobility conserving MORB-like patterns during high-grade metamorphism. *Chemical Geology*, **52**, 217-225.
- Bigeleisen, J. & Mayer, M.G., 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic Exchange reactions. *Journal of Physics and Chemistry*, **13**, 261-267.
- Bingen, B. & van Breemen, O., 1998. Tectonic regimes and terrane boundaries in the high-grade Sveconorwegian Belt of SW Norway, inferred from U-Pb zircon geochronology and geochemical signature of augen gneiss suites. *Journal of the Geological Society of London*, **155**, 143-154.
- Bingen, B., Davis, W.J. & Austrheim, H., 2001. Zircon U/Pb geochronology in the Bergen ar eclogites and their Proterozoic protoliths, and implication for the pre-Scandian evolution of the Caledonides in western Norway. *Geological Society of America Bulletin*, **113**, 640-649.
- Bingen, B., Davis, W.J. & Austrheim, H., 1998. Zircon growth during fluid induced Caledonian/Scandian eclogite-facies metamorphism of the Lindas Nappe, Caledonides of W Norway. *Mineralogical Magazine*, **62A**, 161-162.
- Bingen, B., Demaiffe, D. & Hertogen, J., 1996. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism : the role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1341-1354.
- Bjørnerud, M.G., Austrheim & H., Lund, M.G., 2002. Processes leading eclogitization (densification) of subducted and tectonically buried crust. *Journal of Geophysical research*, **107**,
- Black, L.P., Fitzgerald, J.D. and Harley, S.L., 1984. Pb isotopic composition, color, and microstructure of monazites from a polymetamorphic rock in Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **85**, 141-148.
- Bolhen, S.R. & Liotta, J.J., 1986. A barometer for garnet amphibolites and garnet granulites. *Journal of Petrology*, **27**, 1025-1056.

- Bosch, D., Bruguier, O. & Pidgeon, R.T., 1996. Evolution of an Archean metamorphic belt: A conventional and SHRIMP U-Pb study of accessory minerals from the Jimperding metamorphic belt, Yilgarn, West Australia. *Journal of Geology*, **104**, 695-711.
- Bottinga, Y. & Javoy, M. 1975. Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. *Reviews of Geophysical Space Physics*, **13**, 401-418.
- Bottinga, Y. & Javoy, M. 1973. Comments on isotope geothermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, **20**, 250-265.
- Boundy, T.M., Donohue, C.L., Essene, E.J., Mezger, K. & Austrheim, H., 2002. Discovery of eclogite facies carbonate rocks from the Lindas Nappe, Caledonides, Western Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 649-667.
- Boundy, T.M., Hall, C.M., Li, G., Essene, E.J. & Halliday, A.N., 1997a. Fine-scale isotopic heterogeneities and fluids in the deep crust : a $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser ablation and TEM study of muscovites from granulite-eclogite transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 223-242.
- Boundy, T.M., Mezger, K. & Essene, E.J., 1997b. Temporal and tectonic evolution of the granulite-eclogite association of the Bergen Arcs, western Norway. *Lithos*, **39**, 159-178.
- Boundy, T.M., Essene, E.J., Hall, C.M., Austrheim, H. & Halliday, A.N., 1996. Rapid exhumation of lower crust during continent-continent collision and late extension : Evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ incremental heating of hornblendes and muscovites, Caledonian orogen, western Norway. *Geological Society of America Bulletin*, **108**, 1425-1437.
- Boundy, T.M., Fountain, D.M. & Austrheim, H., 1992. Structural development and petrofabrics of eclogite facies shear zones, Bergen Arcs, western Norway : implications for deep crustal deformational processes. *Journal of Metamorphic Geology*, **10**, 127-146.
- Brabander, D.J. & Giletti, B.J., 1995. Strontium diffusion kinetics in amphiboles and significance to thermal history determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2223-2238.
- Brigatti, M.F. & Guggenheim, S., 2002. Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **46**, 1-98.
- Bröcker, M. & Franz, L., 1998. Rb-Sr studies on Tinos island (Cyclades, Greece): additional time constraints for metamorphism, extent of infiltration controlled overprinting and deformational activity. *Geological Magazine*, **135**, 369-382.
- Brodie, K H & Rutter, E H, 1985. On the relationship between deformation and metamorphism, with special reference to the behavior of basic rocks. In : Thompson, A. B. & Rubie, D. C. (Eds), *Metamorphic reactions; kinetics, textures, and deformation*. Springer-Verlag, New York (USA).

- Brooker, R.A., Wartho, J.-A., Carroll, M.R., Kelley, S.P., & Draper, D.S., 1998. UVLAMP determinations of Ar partitioning between silicate melts and olivine or clinopyroxene crystals: Preliminary results and comparison with previous studies. *Chemical Geology*, **147**, 185-200.
- Brueckner, H.K., Gilotti, J.A. & Nutman, A.P., 1998. Caledonian eclogite-facies metamorphism of Early Proterozoic protoliths from the North-East Greenland Eclogite Province. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **130**, 103-120.
- Bruno, M., Compagnoni, R. & Rubbo, M., 2001. The ultra-high pressure coronitic and pseudomorphous reactions in ametagranodiorite from the Brossasco-Isasca Unit, Dora Maira Massif, Western Italian Alps: A petrographic study and equilibrium thermodynamic modeling. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 33-43.
- Bryhni, I. & Andréasson, P.G., 1985. Metamorphism in the Scandinavian Caledonides. In: *Gee, D.G., Sturt, B.A., (Eds.), The Caledonide Orogen-Scandinavia and Related Areas*. Wiley & Sons Ltd, Chichester, 763-782.
- Burton, K.W., Kohn, M.J., Cohen, A.S. & O'Nion, R.K., 1995. The relative diffusion of Pb, Nd, Sr and O in garnet. *Earth and Planetary Science Letters*, **133**, 199-211.
- Carswell, D.A., Brueckner, H.K., Cuthbert, S.J., Mehta, K. & O'Brien, P.J., 2003a. The timing of stabilisation and the exhumation rate for ultra-high pressure rocks in the Western Gneiss Region of Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 601-612.
- Carswell, D.A., Tucker, R.D., O'Brien, P.J. & Krogh, T.E., 2003b. Coesite micro-inclusions and the U-Pb age of zircons from the Hareidland eclogite in the Western Gneiss Region of Norway. *Lithos*, **67**, 181-190.
- Cartwright, I. & Barnicoat, A.C., 2003. Geochemical and stable isotope resetting in shear-zones from Taschalp: constraints on fluid flux during exhumation in the Western Alps. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 143-161.
- Cartwright, I. & Valley, J.W., 1991. Steep oxygen-isotope gradients at marble-metagranite contacts in the northwest Adirondack mountains, New York, USA: products of fluid-hosted diffusion. *Earth and Planetary Science Letters*, **107**, 148-163.
- Cawthorn, R. G. & Collerson, K. D., 1974. The Recalculation of Pyroxene End-Member Parameters and the Estimation of Ferrous and Ferric Iron Content from Electron Microprobe Analyses. *American Mineralogist*, **59**, 1203-1208.
- Chacko, T., Cole, D.R. & Horita, J., 2001. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotopes fractionation factors applicable to geologic systems. In: *Valley, J.W., Cole D.R. (Eds.), Stable isotope geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **43**, 1-82.

- Chakraborty, S. & Rubie, D.C., 1996. Mg tracer diffusion in synthetic forsterite and San Carlos olivine as function of P,T and fO_2 . *Physical and Chemical Mineralogy*, **122**, 406-414.
- Chakraborty, S. & Ganguly, J., 1992. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **111**, 74-86.
- Chauvet, A. & Séranne, M., 1994. Extension-parallel folding in the Scandinavian Caledonides: implications for late-orogenic processes. *Tectonophysics*, **238**, 31-54.
- Chauvet, A. & Dallmeyer, R.D., 1992. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral dates related to Devonian extension in the southwestern Scandinavian Caledonides. *Tectonophysics*, **210**, 155-177.
- Chauvet, A. & Séranne, M., 1989. Microtectonic evidence of Devonian extensional westward shearing in Southwest Norway. In: Gayer, R.A. (Ed.), *The Caledonides geology of Scandinavia*. Graham and Trotman, pp. 245-254.
- Chauvet, A. & Brunel, M., 1988. La grande faille normale ductile du Sunnfjord. Une extension NW-SE dans la chaîne caledonienne de l'Ouest Norvège. *Comptes Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, **307**, 415-422.
- Chavagnac, V., Jahn, B.M., Villa, I.M., Whitehouse, M.J. & Liu, D., 2001. Multichronometric evidence for an in situ origin of the ultrahigh-pressure metamorphic terrane of Dabieshan, China. *The Journal of Geology*, **109**, 633-646.
- Chavagnac, V. & Jahn, B., 1996. Coesite-bearing eclogites from the Bixiling Complex, Dabie Mountains, China: Sm-Nd ages, geochemical characteristics and tectonic implications. *Chemical Geology*, **133**, 29-51.
- Cheilletz, A., Féraud, G., Giuliani, G. & Ruffet, G., 1993. Emerald dating through $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step-heating and laser spot analysis of syngenetic phlogopite. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**, 473-485.
- Cherniak, D.J., 2003. REE diffusion in feldspar. *Chemical Geology*, **193**, 25-41.
- Cherniak, D.J., 2000. Rare earth element diffusion in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 3871-3885.
- Cherniak, D.J., 1998. REE diffusion in calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, **160**, 273-287.
- Cherniak, D.J., 1997. An experimental study of strontium and lead diffusion in calcite, and implications for carbonate diagenesis and metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 4173-4179.
- Cherniak, D.J., 1995. Diffusion of Sr and Nd in titanite. *Chemical Geology*, **125**, 219-232.
- Cherniak, D.J. & Watson, E.B., 1994. A study of strontium diffusion in plagioclase using Rutherford backscattering spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5179-5190.

- Cherniak, D.J. & Ryerson, A., 1993. A study of strontium diffusion in apatite using Rutherford backscattering spectroscopy and ion implantation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4653-4662.
- Cherniak, D.J. & Watson, E.B., 1992. A study of strontium diffusion in K-feldspar, Na-K feldspar, and anorthite using Rutherford backscattering spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, **113**, 411-425.
- Cherniak, D.J., Hanchar, J.M. & Watson, E.B., 1997. REE diffusion in zircon. *Chemical Geology*, **134**, 289-301.
- Chernoff, C.B. & Carlson, W.D., 1999. Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth. *Geology*, **27**, 555-558.
- Chopin, C. & Monié, P., 1984. A unique magnesiochloritoid-bearing, high-pressure assemblage from the Monte Rosa, Western Alps: petrologic and ^{40}Ar - ^{39}Ar radiometric study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **87**, 388-398.
- Chopin, C. & Maluski, H., 1980. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of high-pressure metamorphic micas from the Grand Paradiso area (Western Alps), evidence against the blocking temperature concept. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **74**, 109-122.
- Christensen, J.H., Rosenfeld, J.L. & DePaolo, D.J., 1989. Rates of tectonometamorphic processes from rubidium and strontium isotopes in garnet. *Science*, **244**, 1465-1469.
- Claesson, L.-A., 1982. Stratigraphy and petrochemistry of the ore-bearing Skellefte Group volcanites. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **104**, 378-379.
- Claesson, S., 1977. The age of the Ottfjället dolerite of the Sarv nappe, Swedish Caledonides: a reply. *Geologiska Föreningens I Stockholm Förhandlingar*, **99**, 405-408.
- Claesson, S. & Roddick, J.C., 1983. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data on the age and metamorphism of the Ottfjället dolerites, Sarv Nappe, Swedish Caledonides. *Lithos*, **16**, 61-73.
- Claesson, S., Klingspor, I. & Stephen, M.B., 1983. U-Pb and Rb-Sr isotopic data on an Ordovician volcanic/subvolcanic complex from the Tjopasi Group, Kuli Nappes, Swedish Caledonides. *Geologiska Föreningens I Stockholm Förhandlingar*, **105**, 9-15.
- Clayton, R.N., 1981. Isotopic thermometry. In: *Thermodynamics of minerals and melts*, Newton R.C., Navrotsky A. & Wood B.J. (Eds.), Springer-Verlag, New York, 85-109.
- Cliff, R.A., Barnicoat, A.C. & Inger, S., 1998. Early Tertiary eclogite facies metamorphism in the Monviso Ophiolite. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 447-455.
- Cocherie, A., Legendre, O., Peucat, J. J. & Kouamelan, A., 1997. How monazite records geological events; evidence from uranium-thorium-lead_{tot} determination with the electron microprobe. *LPI Contribution*, **921**, 52-53.

- Cocherie, A., Johan, V., Rossi, P. & Stemprock, M., 1991. Trace element variations and lanthanide tetrad effect studied in a Variscan lithium albite granite; case of the Cinovec Granite (Czechoslovakia). In: Pagel, M. & Leroy, J.L. (eds.), *Source, transport and deposition of metals*, 745-749.
- Cocks, L.R.M., & Torsvik, T.H., 2002. Earth history 500-400 Ma: a faunal and palaeomagnetic review. *Journal of the Geological Society of London*, **159**, 631-644.
- Coggon, R. & Holland, T. J. BB, 2002. Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 683-696.
- Coghlan, R.A.N., 1990. Studies of diffusional transport: grain boundary transport of oxygen in feldspar, strontium and REE's in garnet, and thermal histories of granitic intrusions in south-central Maine using oxygen isotopes. PhD thesis, Brown University, Providence.
- Cohen, A.S., O'Nions, R.K., Siegenthaler, R. & Griffin, W.L., 1988. Chronology of pressure temperature history recorded by a granulite terrain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **98**, 303-311.
- Cole, D.R. & Chakraborty, S., 2001. Rates and mechanisms of isotopic Exchange. In: Valley, J.W., Cole D.R. (Eds.), *Stable isotope geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **43**, 83-224.
- Condie, K.C. & Sinha, A.K., 1996. Rare earth and other trace element mobility during mylonitization: a comparison of the Brevard and Hope Valley shear zones in the Appalachian Mountains, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, **14**, 213-226.
- Copeland, P., Parrish, R.R. and Harrison, T.M., 1988. identification of inherited radiogenic Pb in monazite and its implications for U-Pb systematics. *Nature*, **333**, 760-763.
- Corfu, F. & Andersen, T. B., 2002. U-Pb ages of the Dalsfjord Complex, SW Norway, and their bearing on the correlation of allochthonous crystalline segments of the Scandinavian Caledonides. *International Journal of Earth Sciences*, **91**, 955-963.
- Costa, S. & Maluski, H. 1988. Use of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise heating method for dating mylonite zones: an example from the Saint-Barthélemy massif (Northern Pyrénées, France). *Chemical Geology*, **72**, 127-144.
- Craig, H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**, 1833.
- Criss, R.E., 1999. Principles of stable isotopes distribution. *Oxford University Press*, New York.
- Crovetto, R., Fernandez-Prini, R. & Japas, M.L., 1982. Solubilities of inert gases and methane in H_2O and D_2O in the temperature range of 300 to 600 K. *Journal of Chemical Physics*, **76**, 1077-1086.

- Cumbest, R.J., Johnson, E.L. & Onstott, T.C., 1994. Argon composition of metamorphic fluids: implications for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Geological Society of America Bulletin*, **106**, 942-951.
- Cuthbert, S.J. 1991. Evolution of the Hornelen Basin, west Norway: new constraints from petrological studies of metamorphic clasts. In: *Morton, A.C., Todd, S.P., Haughton, P.W.D. (Eds.), Developments in sedimentary provenance studies, Geological Society Special Publication*, **57**, 343-360.
- Cuthbert, S.J. & Carswell, D.A., 1990. Formation and exhumation of medium temperature eclogites in the Scandinavian Caledonides. In: *Carswell, D.A. (Ed.), Eclogite Facies Rocks. Blackie, Glasgow*, 180-203.
- Cuthbert, S.J., Carswell, D.A., Krogh, E.J. & Wain, A., 2000. Eclogites and eclogites in the Western Gneiss Region, Norwegian Caledonides. *Lithos*, **52**, 165-195.
- Dahl, P.S., 1996. The crystal-chemical basis for Ar retention in micas: inferences from interlayer partitioning and implications for geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 22-39.
- Dahl, P.S., When, D.C. & Feldmann, S.G., 1993. The systematics of trace-element partitioning between coexisting muscovite and biotite in metamorphic rocks from the Black Hills, South Dakota, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2487-2505.
- Dallmeyer, R.D., Andréasson, P.G. & Svenningsen, O., 1991. Initial tectonothermal evolution of the Scandinavian Caledonide accretionary prism: constraints from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral ages within the Seve Nappe Complex, Sarek Mountains, Sweden. *Journal of Metamorphic Geology*, **9**, 203-208.
- Dallmeyer, R.D., Peucat, J.J., Hirajima, T. & Ohta, Y., 1990. Tectonothermal chronology within blueschist-eclogite complex, west-central Spitsbergen, Svalbard: evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb-Sr mineral ages. *Lithos*, **24**, 291-304.
- De Baar, H.J.W., Brewer, P.G. & Bacon, M.P., 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 1961-1969.
- De Jong, K., 2003. Very fast exhumation of high-pressure metamorphic rocks with excess ^{40}Ar and inherited ^{87}Sr , Betic Cordilleras, southern Spain. *Lithos*, **70**, 91-110.
- De Sigoyer, J., Chavagnac, V., Blichert-Toft, J., Villa, I.M., Luais, B., Guillot, S., Cosca, M. & Mascle, G., 2000. Dating the Indian continental subduction and collisional thickening in the northwest Himalaya: Multichronology of the Tso Moriri eclogites. *Geology*, **28**, 487-490.
- De Wolf, C.P. & Mezger, K., 1994. Lead isotope analyses of leached feldspars: Constraints on the early crustal history of the Grenville orogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5537-5550.

- De Wolf, C.P., Zeissler, C.J., Halliday, A.N., Mezger, K. & Essene, E.J., 1996. The role of inclusions in U/Pb and Sm/Nd garnet geochronology: Stepwise dissolution experiments and trace uranium mapping by fission track analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 121-134.
- De Wolf, C.P., Belshaw, N. & O'Nions, R.K., 1993. A metamorphic history from micro-scale $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ chronometry of Archean monazite. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**, 207-220.
- Del Moro, A. Puxeddu, M., Radicati di Brozolo, F. & Villa, I., 1982. Rb-Sr and K-Ar ages on minerals at temperatures of 300°-400°C from deep wells in the Larderello geothermal field (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **81**, 340-349.
- Dipple, G.M. & Ferry, J.M., 1992. metasomatism and fluid flow in ductile fault zone. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**, 149-164.
- Dobrzhinetskaya, L.F., Eide, E.A., Larsen, R.B., Sturt, B.A., Tronnes, R.G., Taylor, W.R. & Poshukhova, T.V., 1995. Micro-diamonds in high-grade metamorphic rocks from the Western Gneiss Region, Norway. *Geology*, **23**, 597-600.
- Dodson, M.H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40**, 259-274.
- Dodson, M.H., 1986. Closure profiles in cooling systems. In: P.F. Dennis, R. Freer (Eds.), *Kinetics and transport in silicate and Oxide Systems, Materials Science Forum*, 7, Mineralogical Society of Great Britain, pp.145-154.
- Dollase, W.A., 1968. Refinement and comparison of structure of zoisite and clinozoisite. *American Mineralogist*, **53**, 1882-1898.
- Domanik, K.J. & Holloway, J.R., 1996. The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11GPa: Implications for deeply subducted sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 4133-4150.
- Downes, H., Bodinier, J.-L., Dupuy, C., Leyreloup, A. & Dostal, J., 1989. Isotope and trace element heterogeneities in high-grade basic metamorphic rocks of Marvejols: Tectonic implications for the Hercynian suture zone of the French Massif Central. *Lithos*, **24**, 37-54.
- Duchêne, S., 1993. Estimation des vitesses de remontées vers la surface des éclogites dans les chaînes de montagnes. *Memoirs de l'Université de Lyon*, 356 pp.
- Duchêne, S. & Albarède, F., 1999. Simulated garnet-clinopyroxene geothermometry of eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **135**, 75-91.
- Duchêne, S., Albarède, F. & Lardeaux, J.-M., 1998. Mineral zoning and exhumation history in the Münchberg eclogites (Bohemia). *American Journal of Science*, **298**, 30-59.

- Duchêne, S., Blicher-Toft, J., Luais, B., Télouk, P., Lardeaux, J.-M. & Albarède, F., 1997. The Lu-Hf dating of garnets and the ages of the Alpine High-pressure metamorphism. *Nature*, **58**, 58-589.
- Dunlap, W.J., 2000. Nature's diffusion experiment : The cooling-rate cooling-age correlation. *Geology*, **28**, 139-142.
- Dunlap, W.J., 1997. Neocrystallisation or cooling ? $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of white micas from low-grade mylonites. *Chemical Geology*, **143**, 181-203.
- Dunlap, W.J. & Kronenberg, A.K., 2001. Argon loss during deformation of micas: constraints from laboratory deformation experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**, 174-185.
- Dunning, G.R. 1987. U-Pb zircon ages of Caledonian ophiolites and arc sequences: implications for tectonic setting. *Terra Cognita*, **7**, 179.
- Dunning, G.R. & Pedersen, R.B., 1988. U/Pb ages of ophiolites and arc-related plutons of the Norwegian caledonides: implications for the development of Iapetus. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **98**, 13-23.
- Eide, E.A. & Lardeaux, J.M., 2002. A relict blueschist in meta-ophiolite from the central Norwegian Caledonides-discovery and consequences. *Lithos*, **60**, 1-9.
- Eiler, J.M., Baumgartner, L.P. and Valley, J.W., 1992. Intercrystalline stable isotope diffusion: A fast grain boundary model. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**, 543-557.
- Elderfield, H. & Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater, *Nature*, **296**, 214-219.
- Ellis, D.J. & Green, D.H., 1979. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **71**, 13-22.
- El-Shazly, A.K., Bröcker, M., Hacker, B. & Calvert, A., 2001. Formation and exhumation of blueschists and eclogites from NE Oman: new perspectives from Rb-Sr and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 233-248.
- Enami, M., Mizukami, T. & Yokoyama, K., 2004. Metamorphic evolution of garnet-bearing ultramafic rocks from the Gongen area, Sanbagawa Belt, Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **22**, 1-15.
- Engvik, A.H., Austrheim, H. & Erambert, M., 2001. Interaction between fluid flow, fracturing and mineral growth during eclogitization, an example from the Sunnfjord area, Western Gneiss Region, Norway. *Lithos*, **57**, 111-141.
- Erambert, M. & Austrheim, H., 1993. The effect of fluid and deformation on zoning and inclusion patterns in poly-metamorphic garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **115**, 204-214.

- Essex, R.M., Gromet, L.P., Andréasson, P.G. & Albrecht, L., 1997. Early Ordovician U-Pb metamorphic ages of eclogite-bearing Seve Nappes, northern Scandinavian Caledonides. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 665-676.
- Faquhar, J., Chacko, T. & Ellis, D.J., 1996. Preservation of oxygen isotope compositions in granulites from Northwestern Canada and Enberby Land, Antarctica: implication for high-temperature isotopic thermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **125**, 213-224.
- Farver, J. R. & Yund, R. A., 1996. Volume and grain boundary diffusion of calcium in natural and hot-pressed calcite aggregates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 77-91.
- Farver, J.R., Yund, R.A. & Rubie, D.C., 1994. Magnesium grain boundary diffusion in forsterite aggregates at 1000-1300°C and 0.1 Mpa to 10Gpa. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 19809-19819.
- Fletcher, I.R., McNaughton, N.J., Pidgeon, R.T. & Rosman, K.J.R., 1997. Sequential closure of K-Ca and Rb-Sr isotopic systems in Archaean micas. *Chemical Geology*, **138**, 289-301.
- Foland, K.A., 1983. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ incremental heating plateaux for biotites with excess argon. *Isotope Geoscience (Chemical Geology)*, **1**, 3-21.
- Foland, K.A., 1979. Limited mobility of argon in a metamorphic terrain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 793-801.
- Foland, K. A., 1974. Alkali diffusion in orthoclase. *Carnegie Institution of Washington Publication*, no.634, *Geochemical transport and kinetics*, pp.77-98.
- Fortier, S.M. & Giletti, B.J., 1991. Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and phlogopite micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1319-1330.
- Fossen, H., 1992. The role of extensional tectonics in the Caledonides of south Norway. *Journal of Structural Geology*, **14**, 1033-1046.
- Fossen, H. & Dunlap, W.J., 1998. Timing and kinematics of Caledonian thrusting and extensional collapse, southern Norway: evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronology. *Journal of Structural Geology*, **20**, 765-781.
- Fossen, H. & Rykkelid, E., 1992. Postcollisional extension of the Caledonides orogen in Scandinavia: structural expressions and tectonics significance. *Geology*, **20**, 737-740.
- Fossen, H. & Austrheim, H., 1988. Age of the Krossnes Granite, west Norway. *Norges Geologiske Undersokelse Bulletin*, **413**, 61-65.
- Fossen, H. & Ingdahl, S.E., 1987. Tectonostratigraphic position of the rocks in the western extreme of the Major Bergen Arc (Fanafjell nappe), west Norway. *Norske Geologiske Tidsskrift*, **67**, 59-66.

- Foster, D.A., & A. Raza, 2002, Low-temperature thermochronological record of exhumation of the Bitterroot metamorphic core complex, northern Cordilleran Orogen: *Tectonophysics*, **349**, 23-36.
- Foster, D.A., Harrison, T.M., Copeland, P. & Heizler, M.T., 1990. Effects of excess argon within large diffusion domains on K-feldspar age spectra. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1699-1708.
- Foster, G. Gibson, H. D., Parrish, R., Horstwood, M., Fraser, J. & Tindle, A., 2002. Textural, chemical and isotopic insights into the nature and behaviour of metamorphic monazite. *Chemical Geology*, **191**, 183-207.
- Franz, G. & Liebscher, A., 2004. Physical and chemical properties of the Epidote minerals – An Introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **56**, 1-82.
- Freer, R., 1981. Diffusion in silicate minerals and glasses; a data digest and guide to the literature. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **76**, 440-454.
- Freer, R. & Edwards, A., 1999. An experimental study of Ca-(Fe,Mg) interdiffusion in silicate garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **134**, 370-379.
- Frei, R., 1996. The extent of inter-mineral isotope equilibrium : a systematic bulk U-Pb and step-leach Pb isotope study of individual phases from the Tertiary granite of Serissos (Northern Greece). *European Journal of Mineralogy*, **8**, 1175-1189.
- Frei, D., Liebscher, A., Franz, G. & Dulski, P., 2004. Trace element geochemistry of epidote minerals. *Review in Mineralogy & Geochemistry*, **56**, 553-605.
- Frei, R., Villa, I.M., Nagler, T.F., Kramers, J.D., Przybylowicz, W.J., Prozesky, V.M., Hofman, B.A. & Kamber, B.S., 1997. Single mineral dating by the Pb-Pb step-leaching method : Assessing the mechanisms, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 393-414.
- Fu, B., Touray, J.R.L., & Zheng, Y.F., 2003. Remnants of premetamorphic fluid and oxygen isotopic signatures in eclogites and garnet clinopyroxenite from the Dabie Sulu terrane, Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 561-578.
- Furnes, H., Roberts, D., Sturt, B.A., Thon, A. & Gale, G.H., 1980. Ophiolite fragments in the Scandinavian Caledonides. In: Panayiotou, A., (Ed.), *Ophiolites, Proceedings of the International Ophiolite Symposium, Cyprus*, 582-600.
- Gaber, L.J., Foland, K.A. & Corbato, C.E. et al., 1988. On the significance of argon release from biotite and amphibole during $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ vacuum heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2457-2465..
- Gale, G.H. & Roberts, D., 1974. Trace element geochemistry of Norwegian Lower Paleozoic basic volcanics and its tectonic implications. *Earth and Planetary Sciences Letter*, **22**, 380-390.

- Ganguly, J., & Tirone, M., 1999. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoretical formulation and applications. *Earth and Planetary Sciences Letter*, **170**, 131-140.
- Ganguly, J., Tirone, M. & Hervig, R.L., 1998. Diffusion kinetics of Samarium and Neodymium in garnet, and a method for determining cooling rates of rocks. *Science*, **281**, 805-807.
- Garcia-casco, A., Sanchez-Navas, A. & Torres-Roldan, R.L., 1993. Disequilibrium decomposition and breakdown of a muscovite in high P-T gneisses, Betic alpine Belt (southern Spain). *American Mineralogist*, **78**, 158-177.
- Gebauer, D. & Gruenfelder, M., 1976. U-Pb zircon and Rb-Sr whole-rock dating of low-grade metasediments; example, Montagne Noire (southern France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **59**, 13-32.
- Gebauer, D., Schertl, H.P., Brix, M. & Shreyer, W., 1997. 35 Ma old ultrahigh-pressure metamorphism and evidence for rapid exhumation in the Dora-Maira Massif, Western Alps. *Lithos*, **41**, 5-24.
- Gebauer, D., Lappin, M. A., Gruenfelder, M. & Wytenbach, A., 1985. The age and origin of some Norwegian eclogites; a U-Pb zircon and REE study. *Chemical Geology*, **52**, 227-247.
- Gee, D.G., 1975. A tectonic model for the central part of the Scandinavian Caledonides. *American Journal of Sciences*, **275A**, 468-515.
- Gieré, R. & Sorensen, S.S., 2004. Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **56**, 431-494.
- Giletti, B.J., 1991. Rb and Sr diffusion in alkali feldspars, with implications for cooling histories of rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1331-1343.
- Giletti, B.J., 1974. Diffusion related to geochronology. In : Hoffmann A.W., Giletti B.J., Yoder H.S. & Yund R.A. (eds) *Geochemical transport and kinetics*. Carnegie Washington Institution, DC, **publication 634**, 107-115.
- Giletti, B. J. & Shanahan, T. M., 1997. Alkali diffusion in plagioclase feldspar. *Chemical Geology*, **139**, 3-20.
- Giletti, B. J. & Casserly, J. E. D., 1994. Strontium diffusion kinetics in plagioclase feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3785-3793.
- Giletti, B. J. & Yund, R. A., 1984. Oxygen diffusion in quartz. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4039-4046.
- Giorgis, D. Cosca, M. & Li, S. et al., 2000. Distribution and significance of extraneous argon in uHP eclogite (Sulu terrain, China): insight from in situ ^{40}Ar - ^{39}Ar UV-laser ablation analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, **181**, 605-615.

- Glodny, J., & Austrheim, H., 2002. Rb/Sr record of fluid-rock interaction in eclogites, Bergen Arcs, Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, S1:A280.
- Glodny, J., Bingen, B., Austrheim, H., Molina, J.F. & Rusin, A., 2002. Precise eclogitization ages deduced from Rb/Sr mineral systematics: The Maksyutov complex, Southern Urals, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 1221-1235.
- Gorbatshev, R., 1985. Precambrian basement of the Scandinavian Caledonides. . In: *Gee, D.G. & Sturt, B.A. (eds.), The Caledonide Orogen – Scandinavian related areas*. Wiley, Chichester, pp. 197-212.
- Graham, C.M. & Powell, R., 1984. A garnet-hornblende thermometer: calibration, testing and application to the Pelona Schist, Southern California. *Journal of Metamorphic Geology*, **2**, 13-31.
- Grauch, R., 1989. Rare earth elements in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy*, **21**, 147-167.
- Grenne, T. & Roberts, D., 1998. The Høllonda Porphyrites, Norwegian Caledonides: geochemistry and tectonic setting of Early-Mid Ordovician shoshonitic volcanism. *Journal of the Geological Society of London*, **155**, 131-142.
- Grenne, T., Ihlen, P.M. & Vokes, F.M., 1999. Scandinavian Caledonide metallogeny in a plate tectonic perspective. *Mineral Deposita*, **34**, 422-471.
- Griffin, W.L., 1987. "On the eclogites of Norway"-65 years later. *Mineralogical Magazine*, **51**, 333-343.
- Griffin, W.L., 1972. Formation of eclogites and the coronas in anorthosites, Bergen Arcs, Norway. *Geological Society of America*, **135**, 37-63.
- Griffin, W.L. & Brueckner, H., 1985. REE, Rb-Sr and Sm-Nd studies of Norwegian eclogites. *Chemical Geology*, **52**, 249-271.
- Griffin, W.L. & Brueckner, H.K., 1980. Caledonian Sm-Nd ages and a crustal origin for Norwegian eclogites. *Nature*, **285**, 319-321.
- Griffin, W.L. & Heier, K., 1973. Petrological implications of some corona structures. *Lithos*, **6**, 315-335.
- Griffin, W.L., Austrheim, H., Brastad, K., Bryhni, I., Krill, A.G., Krogh, E.J., Mork, M.B.E., Qvale, H. & Torudbakken, B., 1985. High-pressure metamorphism in the Scandinavian Caledonides. In: *Gee, D.G., Sturt, B.A. (Eds.), The Caledonides Orogen-Scandinavia and Related Areas*. Wiley, Chichester, 783-801.
- Grove, M. & Harrison, T. M., 1996. ⁴⁰Ar* diffusion in Fe-rich biotite. *American Mineralogist*, **81**, 940-951.
- Guidotti, C.V., 1984. Micas in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy*, **13**, 357-456.

- Guidotti, C.V. & Sassi, F.P., 2002. Constraints on studies of metamorphic K-Na white micas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **46**, 413-448.
- Guidotti, C.V. & Sassi, F.P., 1998a. Petrogenetic significance of Na-K white mica mineralogy: recent advances in metamorphic rocks. *European Journal of Mineralogy*, **10**, 815-854.
- Guidotti, C.V. & Sassi, F.P., 1998b. Miscellaneous isomorphous substitutions in Na-K white micas: A review with special emphasis to metamorphic micas. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, **9**, 57-78.
- Guidotti, C.V., Sassi, F.P., Sassi, R., & Blencoe, J.G., 1994. The effects of ferromagnesian components on the paragonite-muscovite solvus: a semi quantitative analysis based on chemical data for natural paragonite-muscovite pairs. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 779-788.
- Guidotti, C.V., Mazzoli, C., Sassi, F.P. & Blencoe, J.G., 1992. Compositional controls on the cell dimensions of 2M muscovite and paragonite. *European Journal of Mineralogy*, **4**, 283-297.
- Guidotti, C.V., Sassi, F.P. & Blencoe, J.G., 1989. Compositional controls on the a and b cell dimensions of 2M muscovite. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 71-84.
- Günther, M. & Jagoutz, E., 1994. Isotopic disequilibria (Sm/Nd, Rb/Sr) between minerals of coarse grained, low temperature garnet peridotite from Kimberley floors, Southern Africa. In: Meyer, H.O.A., Leonards, O.H. (Eds), *Proc. 5th Int. Kimberlite Conf. I. CPRM Spec. Publ. 1A (Brasilia)*, 354-365.
- Guo, J.F. & Green, T.H., 1990. Experimental study of barium partitioning between phlogopite and silicate liquid at upper-mantle pressure and temperature. *Lithos*, **24**, 83-95.
- Hacker, B., Root, D., Walsh, E., Young, D. & Mattinson, J., 2001. Recent progress on the Norwegian HP-UHP eclogites. *Abstract to UHPM workshop Waseda University, Japan*, **4BO6**, 174.
- Hames, W.E. & Cheney, J.T., 1997. On the loss of $^{40}\text{Ar}^*$ from muscovite during polymetamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 3863-3872.
- Hames, W.E. & Bowring, S.A., 1994. An empirical evaluation of the argon diffusion geometry in muscovite. *Earth Planetary Science Letters*, **124**, 161-167.
- Hames, W.E. & Hodges, K.V., 1993. Laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ evaluation of slow cooling and episodic loss of ^{40}Ar from a sample of polymetamorphic muscovite. *Science*, **261**, 1721-1723.
- Hammerschmidt, K. & Frank, E., 1991. Relics of high-pressure metamorphism in the Lepontine Alps (Switzerland)- $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and microprobe analysis on white micas. *Schweiz Mineralogical Petrographical Mitteilungen*, **71**, 261-274.
- Hammouda, T. & Cherniak, D.J., 2000. Diffusion of Sr in fluorophlogopite determined by Rutherford backscattering spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, **178**, 339-349.

- Hammouda, T., Pichavant, M. & Chaussidon, M., 1996. Isotopic equilibration during partial melting; an experimental test of the behaviour of Sr. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 109-121.
- Hanchar, J. M. & Miller, C. F., 1993. Zircon zonation patterns as revealed by cathodoluminescence and backscattered electron images; implications for interpretation of complex crustal histories. *Chemical Geology*, **110**, 1-13, 25.
- Harley, S.L. & Green, D.H., 1982. Garnet-Orthopyroxene barometry for granulites and peridotites. *Nature*, **300**, 697-701.
- Harlow, G.E., 1995. Crystal chemistry of barium enrichment in micas from metasomatized inclusions in serpentinite, Motagua Fault Zone, Guatemala. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 775-789.
- Harrison, T.M., 1981. Diffusion of ^{40}Ar in hornblende. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **78**, 324-331.
- Harrison, T.M. & McDougall, I., 1981. Excess ^{40}Ar in metamorphic rocks from Broken Hill, New South Wales: implications for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra and the thermal history of the region. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**, 123-149.
- Harrison, T.M. & McDougall, I., 1980. Investigations of an intrusive contact, north-west Nelson, New Zealand. Diffusion of radiogenic and excess $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 2005-2020.
- Harrison, T.M. & Wood, B.J., 1980. An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **72**, 145-155.
- Harrison, T.M., Heizler, M.T., Lovera, O.M., Chen, W. & Grove, M., 1994. A chlorine disinfectant for excess argon released from K-feldspar during step-heating. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**, 123-149.
- Harrison, T.M., Lovera, O.M. & Heizler, M.T., 1991. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results from multi-domain samples with varying energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1435-1448.
- Harrison, T.M., Duncan, I. & McDougall, I., 1985. Diffusion of ^{40}Ar in biotite: temperature, pressure and compositional effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2461-2468.
- Hartz, E., Andresen, A. & Andersen, T.B., 1994. Structural observations adjacent to a large scale extensional detachment zone in the hinterland of the Norwegian Caledonides. *Tectonophysics*, **231**, 123-137.
- Harvey, M.A., 1983. A geochemical and Rb-Sr study of the proterozoic augen orthogneisses on the Molde Peninsula, west Norway. *Lithos*, **16**, 325-338.

- Haugerud, R. A. & Kunk, M. J. ArAr*;1988. A computer program for reduction of (super 40) Ar- (super 39) Ar data. *Open-File Report - U. S. Geological Survey*, Report: OF 88-0261, 67 pp.
- Hawkins, D. P. & Bowring, S. A., 1997. U-Pb systematics of monazite and xenotime; case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **127**, 87-103.
- Henry, C., Burkhard, M. & Goffet, B., 1996. evolution of syn-metamorphic veins and their whole-rocks through a western Alps transect: no evidence for large-scale fluid flow. Stable isotopes, major- and trace- element systematics. *Chemical Geology*, **127**, 81-109.
- Hensen, B.J. & Zhou, B., 1995. Retention of isotopic memory in garnets partially broken down during overprinting granulite-facies metamorphism: implications for the Sm-Nd closure temperature. *Geology*, **23**, 225-228.
- Hermann, J., 2002. Allanite : thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical Geology*, **192**, 289-306.
- Hermann, J. & Rubatto, D., 2003. Relating zircon and monazite domains to garnet growth zones : age and duration of granulite facies metamorphism in the Val Malenco lower crust. *Journal of Metamorphic Geology*, **21**, 833-852.
- Herzberg, C. T., 1978. Pyroxene geothermometry and geobarometry; experimental and thermodynamic evaluation of some subsolidus phase relations involving pyroxenes in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 945-958.
- Hickmott, D.D., Shimizu, N., Spear, F.S. & Selverstone, J., 1987. Trace-element zoning in a metamorphic garnet. *Geology*, **15**, 573-576.
- Hodges, K.V., Hames, W.E. & Bowring, S.A., 1994. ⁴⁰Ar/³⁹Ar age gradients in micas from a high-temperature-low-pressure metamorphic terrain: Evidence for very slow cooling and implications for the interpretation of age spectra. *Geology*, **22**, 55-58.
- Hoefs, J., 1997. Stable isotope geochemistry. *Fourth Addition, Springer-Verlag, Berlin*, 201 pp.
- Hoskin, P. W. O. & Black, L. P., 2000. Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon. *Journal of Metamorphic Geology*, **18**, 423-439.
- Hossack, J.R 1984. The geometry of listric growth faults in the Devonian basins of Sunnfjord, west Norway. *Journal of the Geological Society of London*, **135**, 705-711.
- Inger, S. & Cliff, R. A., 1994. Timing of metamorphism in the Tauern Window, Eastern Alps; Rb-Sr ages and fabric formation. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 695-707.
- Inger, S., Ramsbotham, W., Cliff, R.A. & Rex, D.C., 1996. Metamorphic evolution of the Sesia-Lanzo Zone, Western Alps: time constraints from multi-system geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **126**, 125-168.

- Irber, W., 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 489-508.
- Jäger, E., 1967. Die Bedeutung der Biotit-Alterswerte. In: E. Jäger, E. Niggli and E. Wenk (Eds), *Rb-Sr Alterbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen Beitr. Geol. Kaarte Schweiz, NF*, **134**, 28-31.
- Jagoutz, E., 1995. Isotopic constraints on garnet equilibration. *Terra Abstracts*, **7**, 339.
- Jagoutz, E., 1988. Nd and Sr systematics in an eclogite xenolith from Tanzania; evidence for frozen mineral equilibria in the continental lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 1285-1293.
- Jamtveit, B., Bucher-Nurminen, K. & Austrheim, H., 1990. Fluid controlled eclogitization of granulites in deep crustal shear zones, Bergen arcs, Western Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **104**, 184-193.
- Javoy, M., 1977. Stable isotopes and thermometry. *Journal of Geological Society of London*, **133**, 609-636.
- Jenkin, G.R.T., 1997. Do cooling paths derived from mica Rb-Sr data reflect true cooling paths ? *Geology*, **25**, 907-910.
- Jenkin, G.R.T., Ellman, R.M., Rogers, G. & Stuart, F.M., 2001. An investigation of closure temperature of the biotite Rb-Sr system : The importance of cation exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1141-1160.
- Jenkin, G.R.T., Rogers, G., Fallick, A.E. & Farrow, C.M., 1995. Rb-Sr closure temperature in bi-mineralic rocks: a mode effect and test for different diffusion models. *Chemical Geology*, **122**, 227-240.
- Joesten, R., 1991. Grain boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals. In: J. Ganguly (Ed.), *Diffusion, Atomic Ordering and Mass Transport: Selected topics in Geochemistry. Advanced Physical Geochemistry*, **8**, 345-395.
- John, T. & Schenk, V., 2003. Partial eclogitisation of gabbroic rocks in a late Precambrian subduction zone (Zambia): prograde metamorphism triggered by fluid infiltration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **146**, 174-191.
- Jorgensen, C.K., 1979. Theoretical chemistry of rare earth. In: Gschneidner, K. A., J. Eyring, L. (Eds.), *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, **3**, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, Netherlands.
- Kagi, H., Dohmoto, Y., Takano, S. & Masuda, A., 1993. Tetrad effect in lanthanide partitioning between calcium sulfate crystal and its saturated solution. *Chemical Geology*, **107**, 71-82.

- Kawabe, I., 1999. Thermochemical parameters for solution of lanthanide (III) ethylsulphate and trichloride hydrate series ; tetrad effects and hydration change in aqua Ln^{3+} ion series. *Geochemical Journal*, **33**, 249-265.
- Kawabe, I., Kitahara, Y. & Naito, K., 1991. Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochemical Journal*, **25**, 31-44.
- Kelley, S., 2002. Excess argon in K-Ar and Ar-Ar geochronology. *Chemical Geology*, **188**, 1-22.
- Kelley, S.P., 1988. The relationship between K-Ar mineral ages, mica grain sizes and movement on the Moine Thrust Zone. *Journal of the Geological Society of London*, **145**, 1-10.
- Kelley, S.P., Turner, G., Butterfield, A.W. & Shepherd, T.J., 1986. The source and significance of argon fluid inclusions from areas of mineralization. *Earth and Planetary Science Letters*, **79**, 303-318.
- Kendrick, M.A., Burgess, R., Pattick, R.A.D. & Turner, G., 2001a. Fluid inclusion noble gas and halogen evidence on the origin of Cu-Porphyry mineralising fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 2651-2668.
- Kendrick, M.A., Burgess, R., Pattick, R.A.D. & Turner, G., 2001b. Halogen and Ar-Ar age determinations of inclusions within quartz veins from porphyry copper deposits using complementary noble gas extraction techniques. *Chemical Geology*, **177**, 351-370.
- Khon, M.J. & Valley, J.W., 1994. Oxygen isotopes constraints on metamorphic fluid flows, Townshend Dam, Vermont, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5551-5566.
- Klaper, E.M., 1991. Eclogitic shear zones in a granulite-facies anorthosite complex : field relationships and an emplacement scenario – an example from the Bergen Arcs, Western Norway. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **71**, 231-241.
- Klinkhammer, G., Eldeerfield, H. & Hudson, A., 1983. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, **305**, 185-188.
- Koch-Müeller, M., 1997. Experimentally determined Fe-Mg exchange between synthetic staurolite and garnet in the system $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Lithos*, **41**, 185-212.
- Kolderup, C.F. & Kolderup, N.H., 1940. Geology of the Bergen Arc System. Bergens Museum *Skifter*, **20**, 1-137.
- Korikovskij, S.P., Boronikin, V.A. & Laputina, I.P., 1975. High-temperature boundary of the stability field of stilpnomelane in the kyanite metamorphic complex, Patom Mountains. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **222**, 205-207.
- Kramar, N., Cosca, M.A. & Hunziker, J.C., 2001. Heterogeneous $^{40}\text{Ar}^*$ distributions in naturally deformed muscovite: in situ UV-laser ablation evidence for microstructurally controlled intragrain diffusion. *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 377-388.

- Kretz., R., Campbell, J.L., Hoffman, E.L., Hartree, R. & Teesdale, W.J., 1999. Approaches to equilibrium in the distribution of trace elements among the principal minerals in a high-grade metamorphic terrane. *Journal of metamorphic geology*, **17**, 41-59
- Krischner, D.L., Cosca, M.A., Masson, H. & Hunziker, J.C., 1996. Staircase $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectra of fine-grained white mica: Timing and duration of deformation and empirical constraints on argon diffusion. *Geology*, **24**, 747-750.
- Krogh-Ravna, E., 2000. Distribution of Fe (super 2+) and Mg between coexisting garnet and hornblende in synthetic and natural systems; an empirical calibration of the garnet-hornblende Fe-Mg geothermometer. *Lithos*, **53**, 265-277.
- Krogh, E.J., 1988. The garnet-clinopyroxene geothermometer- a reinterpretation of existing experimental data. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**, 44-48.
- Krogh, E.J., 1982. Metamorphic evolution of Norwegian country-rock eclogites, as deduced from mineral inclusions and compositional zoning of garnets. *Lithos*, **15**, 305-321.
- Krogh, T.E., Mysen, B.O. & Davis, G.L., 1974. A Paleozoic age for the primary minerals of a Norwegian eclogite. *Annual Report of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institut*, **73**, 575-576.
- Krohe, A. & Wawrzenitz, N., 2000. Domainal variations of U-Pb monazite ages and Rb-Sr whole-rock dates in polymetamorphic paragneisses (KTB Drill Core, Germany): influence of strain and deformation mechanisms on isotope systems. *Journal of Metamorphic Geology*, **18**, 271-291.
- Kühn, A., 2002. The influence of fluid on the granulite to eclogite and amphibole facies transition : a study in the anorthositic rocks from the Lindas Nappe, Bergen arcs, West Norway. Faculty of Mathematics and natural Sciences, Thèse de l'Université d'Oslo,
- Kühn, A., Glodny, J., Iden, K. & Austrheim, H., 2000. Retention of Precambrian Rb/Sr phlogopite ages through Caledonian eclogites facies metamorphism, Bergen Arc Complex, W-Norway. *Lithos*, **51**, 305-330.
- Kullerud, K., 1995. Chlorine titanium and barium-rich biotites : factors controlling biotite composition and the implications for garnet-biotite geothermometry. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **120**, 42-59.
- Kullerud, L., Torrubakken, B.O. & Illebekk, S., 1986. A compilation of radiometric age determinations from the Western Region, South Norway. *Norges Geologisk Undersokelse Bulletin*, **406**, 17-42.
- Kumpulainen, R., 1980. Upper Proterozoic stratigraphy and depositional environments on the Tossasfjallet Group, Sarv Nappe, southern Swedish Caledonides. *Geologiska Foreningens I Stockholm Forhandlingar*, **102**, 531-550.

- Kumpalainen, R. & Nystuen, J.P., 1985. Late Proterozoic basin evolution and sedimentation in the westernmost part of Baltoscandia. In: *Gee, D.G., Sturt, B.A., (Eds.), The Caledonide Orogen-Scandinavia and Related Areas. Wiley & Sons Ltd, Chichester*, 213-232.
- Lappin, M.A., Pidgeon R.T. & van Breemen, O., 1979. Geochronology of basal gneisses and mangerite syenites of Stadlandet, West Norway. *NGT*, **59**, 161-181.
- Lasaga, A., 1983. Geospeedometry: an extension of geothermometry, in: *S.K. Saxena (Ed.), Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions, Springer, New York*, 1983, pp. 81-114.
- Lasaga, A.C., 1981. The atomistic basis of kinetics: defects in minerals. In *Kinetics of Geochemical Processes* (eds A.C. Lasaga & R.J. Kirkpatrick), *Review of Mineralogy*, **8**, 261-319.
- Leake, B. E., Woolley, A. R. Arps, C. E. S. et al., 1997. Nomenclature of amphiboles; Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist*, **82**, 1019-1037.
- Lee, J.H. & Byrne, R.H., 1993. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 295-302.
- Lee, J.K.W., 1995. Multipath diffusion in geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **120**, 60-82.
- Lee, J.K.W., 1993. The argon release mechanisms of hornblende in vacuo. *Chemical Geology*, **106**, 133-170.
- Lee J.K.W., Williams, I.S. & Ellis, D.J., 1997. Pb, U and Th diffusion in natural zircon. *Nature*, **390**, 159-162.
- Lee, J.K.W., O'nstott, T.C., Cashman, K.V., Cumbest, R.J. & Johnson, D., 1991. Incremental heating of hornblende in vacuo: implications for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology and the interpretation of thermal histories. *Geology*, **19**, 872-876.
- Lee, S.-G., Masuda, A. & Kim, H.-S., 1994. An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon. *Chemical Geology*, **114**, 59-67.
- Li S., Jagoutz, E., Chen Y. & Li, Q., 2000. Sm-Nd and Rb-Sr isotopic chronology and cooling history of ultrahigh pressure metamorphic rocks and their country rocks at Shuanghe in the Dabie Mountains, central China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1077-1093.
- Li, S., Wang, S., Chen, Y., Liu, D., Zhou, H. & Zhang, Z., 1994. Excess argon in phengite from eclogite: Evidence from dating of eclogite minerals by Sm-Nd, Rb-Sr and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ methods. *Chemical Geology*, **112**, 343-350.
- Liati, A., Gebauer, D. & Fanning, M., 2000. U-Pb SHRIMP dating of zircon from the Novate Granite (Bergell, Central Alps); evidence for Oligocene-Miocene magmatism, Jurassic/Cretaceous continental rifting and opening of the Valais Trough. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **80**, 305-316.

- Liu, C.-Q., Masuda, A. & Okada, A., 1993. A geochemical study of loess and desert sand in northern China; implications for continental crust weathering and composition. *Chemical Geology*, **106**, 359-374.
- Lo, C.H., Onstott, T.C., 1995. Rejuvenation of K-Ar systems for minerals in the Taiwan Mountain Belt. *Earth and Planetary Science Letters*, **131**, 71-98.
- Loucks, R.R., 1991. The bound interlayer H (sub 2) O content of potassic white micas; muscovite-hydromuscovite-hydropyrophyllite solutions. *American Mineralogist*, **76**, 1563-1579.
- Lovera O.M., Grove M., Harrison, T.M. & Mahon, K.I., 1997. Systematic analysis of K-feldspar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step-heating results. Significance of activation energy determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 3171-3192.
- Lovera, O.M., Richter, F.M. & Harrison, T.M., 1991. Diffusion domains determined by ^{39}Ar released during step-heating. *Journal of Geophysical Research*, **96**, 2057-2069.
- Lovera, O.M., Richter, F.M. & Harrison, T.M., 1989. The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronology for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 17917-17935.
- Luais, B., Duchêne, S. & de Sigoyer, J., 2001. Sm-Nd disequilibrium in high-pressure, low-temperature Himalayan and Alpine rocks. *Tectonophysics*, **342**, 1-22.
- Luais, B., Télouk, P. & Albarède, F., 1997. Precise and accurate measurements by plasma-source mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 4847-4854.
- Ludwig, K.R., 2001. User manuel for Isoplot/Ex version 2.49, a geochronological toolkit for Microsoft Excel, Berkeley Geochronology Center. *Special Publication No 1a*, Berkley.
- Lux, D.R. 1985. K-Ar ages from the basal gneiss region, Stadlandet area, western Norway. *NGT*, **65**, 277-286.
- Magloughlin, J.F. & Koenig, A.E., 2002. REE systematics in metamorphic garnet; insights from LA-ICP-MS. Abstracts of the 12th annual V. M. Goldschmidt conference, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 474.
- Maluski, H., Monié, P., Kienast, J.R. & Rahmani, A., 1990. Location of extraneous argon in granulitic-facies minerals : A paired microprobe-laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis. *Chemical Geology*, **80**, 193-217.
- Mansker, W.L., Ewing, R.C. & Keil, K., 1979. Barian-titanian biotites in nephelinites from Oahu, Hawaii. *American Mineralogist*, **64**, 156-159.
- Mares, V.M. & Kronenberg, A.K., 1993. Experimental deformation of muscovite. *Journal of Structural Geology*, **15**, 1061-1075.
- Masuda, A. & Akagi, T., 1989. Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China. *Geochemical Journal*, **23**, 245-253.

- Masuda, A. & Ikeuchi, Y., 1979. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, **13**, 19-22.
- Masuda, A., Kawakami, O. & Dohmoto, Y., 1987. Lanthanide tetrad effects in nature; two opposite types, W and M. *Geochemical Journal*, **21**, 119-124.
- Mattey, D., Jackson, D.H., Harris, N.B.W. & Kelley, S., 1994. Isotopic constraints on fluid infiltration from an eclogite facies shear zone, Holsenøy, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 311-325.
- Mattey, D., Lowry, D. & MacPherson, C.G., 1994. Oxygen isotopes composition of mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, **128**, 231-241.
- Maurel, O., Monié, P., Respaut, J.P., Leyreloup, A.F. & Maluski, H., 2003. Pre-metamorphic $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and U-Pb ages in HP metagranitoids from the Hercynian belt (France). *Chemical Geology*, **193**, 195-214.
- McDougall, I & Harrison, T.M., 1988. Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method. *Oxford University Press*, Oxford, New York.
- McLennan, S.M., 1994. Rare Earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 2025-2033.
- Mearns, E.W. 1986. Sm-Nd ages for Norwegian garnet peridotites. *Lithos*, **19**, 269-278.
- Mearns, E.W. 1984. Isotopic studies of crustal evolution in Western Norway. *PhD Thesis*, University of Aberdeen, Aberdeen.
- Messiga, B., Tribuzio, R., Bottazzi, P. & Ottolini, L., 1995. An ion microprobe study on trace element composition of clinopyroxenes from blueschist and eclogitized Fe-Ti-Gabbros, Ligurian Alps, northwestern Italy: Some petrologic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 59-75.
- Mezger, K., Essene, E.J. & Halliday, A.N., 1992. Closure temperature of the Sm-Nd system in metamorphic garnets. *Earth and Planetary Science Letters*, **113**, 397-409.
- Mezler, S. & Wunder, B., 2000. Island arc basalt alkali-ratios : constraints from phengite-fluid partitioning experiments. *Geology*, **28**, 583-586.
- Miller, C. & Thöni, M., 1997. Eo-Alpine eclogitisation of Permian MORB-type gabbros in the Koralpe (Eastern Alps, Austria): new geochronological, geochemical and petrological data. *Chemical Geology*, **137**, 283-310.
- Milnes, A.G., Weinberg, O.P., Skår, Ø. & Koestler, A.G., 1997. Contraction, extension and timing in the South Norwegian Caledonides: the Sognefjord transect. In: Burg, J.P., Ford, M. (Eds.) *Orogeny through time. Geological Society Special Publication*, **121**, 123-148.
- Milnes, A.G., Dietler, T.N. & Koestler, A.G., 1988. The Sognefjord northshore log-a 25km depth section through caledonised basement in Western Norway. In: *Kristoffersen, Y. (Ed.)*,

Progress in Studies of the Lithosphere in Norway. Norges Geologisk Undersokelse Special Publication, **3**, 114-121.

- Monié, P., 1990. Preservation of Hercynian $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages through high-pressure low-temperature Alpine metamorphism in the Western Alps. *European Journal of Mineralogy*, **2**, 343-361.
- Monié, P., 1985. La méthode ^{39}Ar - ^{40}Ar appliquée au métamorphisme alpin dans le massif du Mont-Rose (Alpes Occidentales). Chronologie détaillée depuis 110Ma. *Eclogae Geol. Helv.*, **78**, 487-516.
- Monié, 1984. L'étude par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de la redistribution de l'argon dans les minéraux des socles anciens repris par l'orogénèse alpine. Application à la géochronologie des massifs de l'Argentera-Mercantour, du Mont-Rose et de la Grande-Kabylie. Thèse Université Montpellier, 206 p.
- Monié, P. & Chopin, C., 1991. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating in coesite-bearing and associated units of the Dora Maira massif, Western Alps. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 239-262.
- Mørk, M.B.E. & Mearns, E.W., 1986. Sm-Nd isotopic sytematics of a gabbro-eclogite transition. *Lithos*, **19**, 255-267.
- Mørk, M.B.E., Kullerud, K. & Stabel, A., 1988. Sm-Nd dating of Seve eclogites, Norrbotten, Sweden-Evidence for early Caledonian (505 Ma) subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**, 344-351.
- Mulch, A., Cosca, M.A. & Handy, M.R., 2002. In-situ UV-laser $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of a micaceous mylonite: an example of defect-enhanced argon loss. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **142**, 738-752.
- Müller, W., Dallmeyer, R.D., Neubauer, F. & Thöni, M., 1999. Deformation-induced resetting of Rb/Sr and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral systems in a low-grade, polymetamorphi terrane (Eastern Alps, Austria). *Journal of the Geological Society, London*, **156**, 261-278.
- Mykkeltveit, S., Husebye, E.S. & Oftedahl, C., 1980. Subduction of the Iapetus Ocean crust beneath the Møre Gneiss Region, southern Norway. *Nature*, **288**, 473-475.
- Nagazaki, A. & Enami, M., 1998. Sr-bearing zoisite and epidote in ultra-high pressure (UHP) metamorphic rocks from the Su-Lu province, eastern China: An important Sr reservoir under UHP conditions. *American Mineralogist*, **83**, 240-247.
- Nitsch, K.H., 1970. Experimentelle Bestimmung der oberen Stabilitätsgrenze von Stilpnomelan. *Fortschr. Miner. Beih.*, **47**, 48-49.
- Nordgulen, Ø., Bickford, M.E., Nissen, A.L. & Wortman, G.L., 1993. U-Pb zircon ages from the Bindal Batholith, and the tectonic history of the Helgeland Nappe Complex, Scandinavian Caledonides. *Journal of the Geological Society of London*, **150**, 771-783.

- Norton, M.G. 1987. The Nordfjord-Sogn detachment, W. Norway. *Norge Geologiske Tidsskr*, **67**, 93-96.
- Oberhaensli, R., Hunziker, J.C. Martinotti, G. & Stern, W. B., 1985. Geochemistry, geochronology and petrology of Monte Mucrone; an example of Eo-Alpine eclogitization of Permian granitoids in the Sesia-Lanzo Zone, Western Alps, Italy. *Chemical Geology*, **52**, 165-184.
- O'Brien, P. J., 1997. Garnet zoning and reaction textures in overprinted eclogites, Bohemian Massif, European Variscides; a record of their thermal history during exhumation. *Lithos*, **41**, 119-133.
- O'Neil, J.R., 1986. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In: Valley J.W., Taylor H.P. & O'Neil J.L. (Eds.), *Stable isotopes in high temperature geological processes, Reviews in Mineralogy*, **16**, 445-486.
- Onstott, T.C., Phillips, D. and Pringle-Goodell, L., 1991. Laser microprobe measurement of chlorine and argon zonation in biotite. *Chemical Geology*, **90**, 145-168.
- Osmunden, P.T. & Andersen, T.B., 2001. The middle Devonian basins of western Norway: sedimentary response to large-scale transtensional tectonics ? *Tectonophysics*, **332**, 51-68.
- Osmunden, P.T., Braathen, A., Nordgulen, Ø., Roberts, D. & Eide, E., 2003. The Devonian Nesna Shear Zone, north-central Norwegian Caledonides, and its regional implications. *Journal of the Geological Society of London*, **160**, 137-150.
- Osmunden, P.T., Andersen, T.B., Markussen, S. & Svendby, A.K., 1998. Tectonics and sedimentation in the hanging wall of a major extensional detachment: the Devonian Kvamshesten basin, western Norway. *Basin Research*, **10**, 213-234.
- Pan, Y., 1997. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems : evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect – a discussion of the article by M. Bau (1996). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **128**, 405-408.
- Pankhurst, R.J., Moorbath, S., Rex, D.G. & Turner, G. 1973. Mineral age pattern in ca 3700 my old rocks from West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, **20**, 157-170.
- Paquette, J. L., Chopin, C. & Peucat, J. J., 1989. U-Pb zircon, Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of high - to very-high-pressure meta-acidic rocks from the Western Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **101**, 280-289.
- Paterson, B. A., Rogers, G. & Stephens, W E., 1992. Evidence for inherited Sm-Nd isotopes in granitoid zircons. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **111**, 378-390.
- Paterson, B. A., Stephens, W. E. & Herd, D. A., 1989. Zoning in granitoid accessory minerals as revealed by backscattered electron imagery. *Mineralogical Magazine*, **53**, 55-61.
- Pedersen, R.B. & Furnes, H., 1991. Geology, magmatic affinity and geotectonic environment of some Caledonian ophiolites in Norway. *Journal of Geodynamic*, **13**, 183-203.

- Pedersen, R.B., Nordgulen, Ø., Barnes, C.G., Prestvik, T. & Barnes, M.A., 1999. U-Pb dates from dioritic and granitic rocks in Velfjord, north-central Norway, *abstract Geonystt*, 81.
- Pedersen, R.B., Bruton, D.L. & Furnes, H., 1992. Ordovician faunas, island arcs and ophiolites in the Scandinavian Caledonides. *Terra Nova*, **4**, 217-222.
- Pedersen, R.B., Furnes, H. & Dunning, G.R., 1991. A U/Pb age for Sulitjelma Gabbro, north Norway: further evidence for the development of a Caledonian marginal basin in Ashgill-Llandovery time. *Geological Magazine*, **128**, 141-153.
- Pedersen, R.B., Furnes, H. & Dunning, G.R., 1988. Some Norwegian ophiolite complexes reconsidered. *Nor. Geol. Unders. Spec. Publ.*, **3**, 80-85.
- Pennacchioni, G., 1996. Progressive eclogitization under fluid-present conditions of pre-Alpine mafic granulites in the Austroalpine Mt Emilius Klippe (Italian Western Alps). *Journal of Structural Geology*, **18**, 549-561.
- Perchuk, A L & Philippot, P, 2000. Geospeedometry and time scales of high-pressure metamorphism. *International Geology Review*, **42**, 207-223.
- Perchuk, A & Philippot, P, 1997. Rapid cooling and exhumation of eclogitic rocks from the Great Caucasus, Russia. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 299-310.
- Perchuk, A L, Yapaskurt, V O & Podlesskii, S K, 1998. Genesis and exhumation dynamics of eclogites in the Kokchetav Massif near Mount Sulu-Tyube, Kazakhstan. *Geochemistry International*, **36**, 877-885.
- Perchuk, A L, Gerasimov, V Y & Filipo, P., 1996. Teoreticheskoye modelirovaniye aplifta eklogitov. Theoretical modeling of eclogite uplift. *Petrologiya*, **4**, 518-532.
- Philippot, P. & Selverstone, J., 1991. Trace element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **106**, 417-431.
- Philippot, P., Bicher-Toft, J., Perchuk, A., Costa, S. & Gerasimov, V., 2001. Lu-Hf and Ar-Ar chronometry supports extreme rate of subduction zone metamorphism deduced from geospeedometry. *Tectonophysics*, **342**, 23-38.
- Phillips, D. 1991. Argon isotope and halogen chemistry of phlogopite from South African kimberlites: a combined step-heating, laser probe, electron microprobe and TEM study. *Chemical Geology*, **87**, 71-98.
- Phillips, D. & Onstott, T.C., 1988. Argon isotopic zoning in mantle phlogopite. *Geology*, **16**, 542-546.
- Pidgeon, R.T. & Raheim, A., 1972. Geochronological investigation of the gneisses and minor intrusive rocks from Kristiansund, West Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **52**, 241-246.

- Piepgras, D.J. & Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare earth elements in seawater; precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, no.5, 1851-1862.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C. & Poitrasson, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, **298**, 209-217.
- Powell, R., 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration; the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. *Journal of Metamorphic Geology*, **3**, 231-243.
- Pride, C. & Muecke, G.K., 1981. Rare earth element distributions among coexisting granulite facies minerals, Scourian Complex, NW Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **76**, 463-471.
- Prince, C.I., Kosler, J., Vance, D. & Günther, D., 2000. Compariso of laser ablation ICP-MS and isotope dilution REE analyses – implications for Sm-Nd garnet geochronology. *Chemical Geology*, **168**, 255-274.
- Purdy, J.W. & Jäger, E., 1976. K-Ar age on rock forming minerals from central Alps. *Memoria Instituto geologia e Mineralogica, Universita di Padova*, **30**, 1-321.
- Pyle, J.M. & Spear, F.S., 1999. Yttrium zoning in garnet; coupling of major and accessory phases during metamorphic reactions. *Geological Materials Research*, **1**, 49 pp.
- Reddy, S. M. & Potts, G.J., 1999. Constraining absolute deformation ages: the relationship between deformation mechanisms and isotope systematics. *Journal of Structural Geology*, **21**, 1255-1265.
- Reddy, S.M., Kelley, S.P. & Magenis, L., 1997. A microstructural and argon laserprobe study of shear zone development at the western margin of the Nanga-Parbat-Haramosh Massif, Western Himalaya. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **28**, 16-29.
- Reddy, S.M., Kelley, S.P. & Wheeler, J., 1996. A $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser probe study of micas from the Sesia Zone, Italian Alps : Implications for metamorphic and deformation histories. *Journal of Metamorphic Geology*, **14**, 493-508.
- Reymer, A. P. S., 1979. Age determinations on reworked crystalline basement. *Bulletin - Norges Geologiske Undersokelse*, **52**, 143-149.
- Reynard, B., Lécuyer, C. & Grandjean, P., 1999. Crystal-Chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, **155**, 233-241.

- Ridley, J. & Thompson, A. B., 1986. The role of mineral kinetics in the development of metamorphic microtextures. In : Walther, J.V. Wood, B. J., Saxena, S. K. (eds), *Fluid-rock interactions during metamorphism*, Springer-Verlag, New York, (USA).
- Robbins, G.A., 1972. Radiogenic argon diffusion in muscovite under hydrothermal conditions. Master Thesis, Providence, Rhode Island, Brown University, 189 p.
- Roberts, D., 2003. The Scandinavian Caledonides : event chronology, paleogeographic settings and likely modern analogues. *Tectonophysics*, **6848**, 1-17.
- Roberts, D. & Gee, D.G., 1985. An introduction to the structure of the Scandinavian Caledonides. In: Gee, D.G., Sturt, B.A. (Eds.), *The Caledonide Orogen-Scandinavia and Related Areas*. Wiley, Chichester, pp. 55-68.
- Roberts, D., Sturt, B.A. & Furnes, H., 1985. Volcanite assemblages and environments in the Scandinavian Caledonides and the sequential development history of mountain belt. In: Gee, D.G. & Sturt, B.A. (eds.), *The Caledonide Orogen – Scandinavian related areas*. Wiley, Chichester, pp. 919-930.
- Rockow, K.M., Haskin, L.A., Jolliff, B.L. & Fountain, D.M., 1997. Constraints on element mobility associated with the conversion of granulite to eclogite along fractures in an anorthositic complex on Holsnøy, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 401-418.
- Roddick, J.C., Cliff, R.A. & Rex D.C., 1980. The evolution of excess argon in Alpine biotites. A $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**, 123-149.
- Romer, R.L., Schärer, U. & Steck, A., 1996. Alpine and pre-Alpine magmatism in the root zone of the western Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 138-158.
- Root, D.B., Hacker, B.R., Mattinson, J.M. & Wooden, J.L., 2001. U-Pb zircon geochronology of high- and ultrahigh-pressure eclogites of the Western Gneiss Region, Norway. In: *Abstract Volume, 11th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Hot Spring*, Abstract n° 3883.
- Roselieb K, Wartho J, Büttner H, Jambon A & Kelley S., 1999 Solubility and Diffusivity of Noble Gases in Synthetic Phlogopite: An UVLAMP Investigation. EUG10, Strasbourg.
- Rubatto, D., 2002. Zircon trace element geochemistry : partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism. *Chemical Geology*, **184**, 123-138.
- Rubatto, D. & Hermann J., 2003. Zircon formation during fluid circulation in eclogites (Monviso, Western Alps); implications for Zr and Hf budget in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2173-2187.
- Rubatto, D. Gebauer, D. & Compagnoni, R., 1999. Dating of eclogite-facies zircons; the age of Alpine metamorphism in the Sesia-Lanzo Zone (Western Alps). *Earth and Planetary Science Letters*, **167**, 141-158, 1999.

- Rubie, D.C., 1998. Disequilibrium during metamorphism: the role of nucleation kinetics. In: Treolar, P.J. & O'Brien, P. (eds), What drives metamorphism and metamorphic reactions? *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 138, pp 199-214.
- Rubie, D.C., 1986. The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism. *Mineralogical Magazine*, **50**, 399-415.
- Rubie, D.C., 1990. Role of kinetics in the formation and preservation of eclogites. In : Carswell, D.C. ed, *Eclogite facies rocks*, Chapman & Hall, New York, pp.111-140.
- Ruffet, G., Féraud, G., Balèvre, M. and Kiénast, J.R., 1995. Plateau ages and excess argon in phengites: an ^{39}Ar - ^{40}Ar laser probe study of Alpine micas (Sesia Zone, Western Alps, northern Italy). *Chemical Geology*, **121**, 327-343.
- Samson, S. D. & Alexander, E. C., 1978. Calibration of the interlaboratory ^{40}Ar - ^{39}Ar dating standard, MMhb-1. *Chemical Geology; Isotope Geoscience Section*, **66**, 27-34.
- Santos Zalduegui, J.F., Schärer, U. & Ibarguchi, G.J.I., 1995. Isotope constraint on the age and origin of magmatism and metamorphism in the Malpica-Tuy allochthon, Galicia, NW Spain. *Chemical Geology*, **121**, 91-103.
- Sassi, F.P., Guidotti, C.V., Rieder, M. & De Pieri R., 1994. On the occurrence of metamorphic $2M_1$ phengites : some thoughts on polytypism and crystallization conditions of $3T$ phengites. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 151-160.
- Sassi, R., Harte, B., Carswell, D.A. & Yu Jing, 2000. Trace element distribution in Central Dabie eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **139**, 298-315.
- Scailliet, S., 1996. Excess ^{40}Ar transport scale and mechanism in high-pressure phengites : A case study from an eclogitized metabasite of the Dora-Maira nappe, western Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1075-1090.
- Scailliet, S. 1998. K-Ar ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) geochronology of ultra-high pressure rocks. In Hacker, B.H. & Liou, J.L. (eds), *When Continents Collide: Geodynamic and Geochemistry of ultra-high-pressure rocks*. Kluwer, Dordrecht, 161-201.
- Scailliet, S., Feraud, G., Ballèvre, M. & Amouric, M., 1992. Mg/Fe and [(Mg, Fe)Si-Al₂] compositional control on argon behaviour in high-pressure white micas : A $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ continuous laser-probe study from the Dora-Maira nappe of the internal western Alps, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 2851-2872.
- Schärer, U., 1980. U-Pb and Rb-Sr dating of a polymetamorphic nappe terrain: the Caledonian Jotun Nappe, S. Norway. *Earth and Planetary Science Letters*, **49**, 205-218.
- Schärer, U & Labrousse, L., 2003. Dating the exhumation of UHP rocks and associated crustal melting in the Norwegian Caledonides. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **144**, 758-770.

- Schärer, U., Wilmart, E. & Duchesne, J.C., 1996. The short duration and anorogenic character of anorthosite magmatism: U-Pb dating of the Rogaland complex, Norway. *Earth and Planetary Science Letters*, **139**, 335-350.
- Scherer, E.E., Cameron, K.L. & Blichert-Toft, J., 2000. Lu-Hf garnet geochronology: Closure temperature relative to the Sm-Nd system and the effects of trace mineral inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 3413-3432.
- Scheuber, E., Hammerschmidt, K. & Friedrichsen, H., 1995. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb-Sr analyses from ductile shear zones from the Actacama Fault Zone, northern Chile: the age of deformation. *Tectonophysics*, **250**, 61-87.
- Schliestedt, M. & Matthews, A., 1987. Transformation of blueschist to greenschist facies rocks as a consequence of fluid infiltration, Sifnos (Cyclades), Greece. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **97**, 237-250.
- Schmädicke, E., Mezger, K., Cosca, M.A. & Ockrusch, M., 1995. Variscan Sm-Nd and Ar-Ar ages of eclogite facies rocks from the Erzgebirge, Bohemian Massif. *Journal of Metamorphic Geology*, **13**, 537-552.
- Schneider, J., Bosch, D., Monié, P., Guillot, S., Garcia-Casco, A., Lardeaux, J.M., Torres-Roldan, R.L. & Millan Trujillo, G., 2004. Origin and evolution of the Escambray Massif (Central Cuba): an example of HP/LT rocks exhumed during intraoceanic subduction. *Journal of Metamorphic Geology*, **22**, 227-247.
- Séranne, M., 1992. Late Paleozoic kinematics of the Møre-Trøndelag Fault Zone and adjacent areas, central Norway. *Norge Geologiske Tidsskrift*, **72**, 141-158.
- Sevigny, J.H., 1993. Monazite controlled Sm/Nd fractionation in leucogranites: An ion microprobe study of garnet phenocrysts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4095-4102.
- Shatsky, V.S., Kozmenko, O.A. & Sobolev, N.V., 1990. Behaviour of rare-earth elements during high-pressure metamorphism. *Lithos*, **25**, 219-226.
- Shau, Y., Feather, M.E., Essene, E.J. & Peacor, D.R., 1991. Genesis and solvus relations of submicroscopically intergrown paragonite and phengite in a blueschist from Northern California. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **106**, 367-378.
- Sherlock, S. & Kelley, S., 2002. Excess argon evolution in HP-LT rocks: a UVLAMP study of phengite and K-free minerals, NW Turkey. *Chemical Geology*, **182**, 619-636.
- Sherlock, S.C., Arnaud, N.O., 1999. Flat plateau and impossible isochrons: Apparent ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology in a high-pressure terrain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Sherlock, S.C., Kelley, S.P., Inger, S., Harris, N.B.W. & Okay, A., 1999. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb-Sr geochronology of high-and ultra-high pressure metamorphism and exhumation in the Tavsanli Zone, NW Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **137**, 46-58

- Skår, Ø., 1998. The Proterozoic and Early Palaeozoic evolution of the southern part of the Western Gneiss Complex, Norway. Dr. Scient. Thesis, University of Bergen, Norway.
- Skelton, A., Annersten, H. & Valley, J., 2002. $\delta^{18}\text{O}$ and yttrium zoning in garnet: time markers for fluid flows? *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 457-466.
- Sletten, V.W. & Onstott, T.C., 1998. The effect of the instability of muscovite during in vacuo heating on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step-heating spectra. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 123-141.
- Smith, D.C., 1988. Review of the peculiar mineralogy of the "Norwegian Coesite Eclogite Province", with crystal-chemical, petrological and geodynamical notes and an extensive bibliographie. In: *Smith, D.C., (Ed.), Eclogites and Eclogite-facies Rocks. Elsevier, Amsterdam*, 1- 206.
- Smith, D.C., 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, **310**, 641-644.
- Smith, S.P. & Kennedy, B.M., 1983. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 503-515.
- Sneeringer, M., Stanley, R.H. & Shimizu, N., 1984. Strontium and samarium diffusion in diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1589-1608.
- Solyom, Z., Gorbatshev, R. & Johansson, I., 1979. The Ottfjäll dolerites. Geochemistry of the dyke swarm. *Sverige Geologiske Undersokelse*, **C756**, 38pp.
- Sorensen, S.S. & Grossman, J.N., 1989. Enrichment of trace elements in garnet amphibolites from a paleo-subduction zone : Catalina Schist, southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 3155-3177.
- Sorensen, S.S., Grossman, J.N. & Perfit, M.R., 1997. Phengite-hosted LILE enrichment in eclogite and related rocks : Implications for fluid-mediated mass transfer in subduction zones and arc magma genesis. *Journal of Petrology*, **38**, 3-34.
- Spandler, C., Herman, J., Arculus, R. & Mavrogenes, J., 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies ; implications for deep subduction-zone processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **146**, 205-222.
- Steiger, R.H. & Jäger, E., 1977. Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **36**, 359-362.
- Stephens, M.B. & Gee, D.G., 1989. Terranes and polyphase accretionary history in the Scandinavian Caledonides. *Geological Society of America Special Paper*, **230**, 17-30.
- Stephens, M.B. & Gee, D.G., 1985. A tectonic model for the evolution of the eugeoclinal terranes in the central Scandinavian Caledonides. In: *Gee, D.G. & Sturt, B.A. (eds.), The Caledonide Orogen – Scandinavian related areas. Wiley, Chichester*, pp. 953-970.

- Stoeckhert, B., 1985. Compositional control on the polymorphism (2M-3T) of phengitic white micas from high pressure paragenesis of the Sesia zone (lower Aosta Valley, Western Alps, Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **89**, 52-58.
- Stöckhert, B., Jäger, E. & Voll, G., 1986. K-Ar age determinations on phengites from the internal part of the Sesia Zone, Western Alps, Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **92**, 456-470.
- Straume, A.K. & Austrheim, H., 1999. Importance of fracturing during retro-metamorphism of eclogites. *Journal of Metamorphic Geology*, **17**, 637-652.
- Sturt, B.A. & Roberts, D., 1991. Tectonostratigraphic relationships and obduction histories of Scandinavian ophiolitic terranes. In: *Peters, T. (Ed.), Ophiolite genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere. Min. Petrol. Mineral., Sultanate of Oman*, pp. 745-769.
- Sturt, B.A., Pringle, I. & Ramsay, D.M., 1978. The Finnmarkian phase of the Caledonian Orogeny. *Journal of the geological Society of London*, **135**, 597-610.
- Sun, S. S. & McDonough, W. F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. *Geological Society Special Publications*, **42**, 313-345.
- Svensen, H., Jamtveit, B., Banks, D.A. & Austrheim, H., 2001. Halogen contents of eclogite facies fluid inclusions and minerals : Caledonides, western Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 165-178.
- Svensen, H., Jamveit, B., Yardley, B., Engvik, A., Austrheim, H. & Broman, C., 1999. Lead and bromine enrichment in eclogite facies fluids: extreme fractionation during lower-crustal hydration. *Geology*, **27**, 467-470.
- Tatsumoto, M., Unruh, D. M., Patchett, P., 1981. U-Pb and Lu-Hf systematics of Antarctic meteorites. *Memoirs of National Institute of Polar Research. Special Issue*, **20**, 237-249.
- Templeton, A.S., Chamberlain, C.P., Koons, P.O. & Craw, D., 1998. Stable isotopic evidence for mixing between metamorphic fluids and surface-derived waters during recent uplift of the Southern Alps, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, **154**, 73-92.
- Terry, M.P., Robinson, P., Mamilton, M.A. & Jercinovic, M.J., 2000. Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation and exhumation, Nordøyane, Western Gneiss Region, Norway. *American Mineralogist*, **85**, 1651-1664.
- Thon, A. 1985. Late Ordovician and early Silurian cover sequences to the west Norwegian ophiolite fragments: stratigraphy and structural evolution. In: *Gee, D.G., Sturt, B.A. (Eds.), The Caledonide Orogen-Scandinavia and Related Areas*. Wiley, Chichester, pp. 407-415.

- Thöni, M., 2003. Sm-Nd isotope systematics in garnet from different lithologies (Eastern Alps) : age results, and an evaluation of potential problems for garnet Sm-Nd chronometry. *Chemical Geology*, **194**, 353-379
- Thöni, M. & Jagoutz, E., 1993. Isotopic constraints for eo-Alpine high-P metamorphism in the Austroalpine nappes of the Eastern Alps; bearing on Alpine orogenesis. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **73**, 177-189.
- Thöni, M. & Jagoutz, E., 1992. Some new aspect of dating eclogites in orogenic belts: Sm-Nd, Rb-Sr and Pb-Pb isotopic results from the Austroalpine Saualpe and Koralpe type-locality (Carinthia/Styria, southeastern Austria). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 347-368.
- Tilton, G.R., Shreyer, W. & Schertl, H.P., 1991. Pb-Sr-Nd isotopic behaviour of deeply subducted rocks from the Dora Maira massif, Italy; What is the age of ultrahigh-pressure metamorphism ? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **108**, 22-33.
- Tommasini, S. & Davies, G. R., 1997. Isotope disequilibrium during anatexis; a case study of contact melting, Sierra Nevada, California. *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 273-285.
- Tonarini, S., Villa, I.M., Oberli, F., Meier, M., Spencer, D., Pognante, U. & Ramsay, J.G., 1993. Eocene age of eclogite metamorphism in Pakistan Himalaya: implication for India-Eurasia collision. *Terra Nova*, **5**, 13-20.
- Torsvik, T.H., 1998. Palaeozoic Palaeogeography: a North Atlantic viewpoint. *Geologiska Foreningens I Stockholm Forhandlingar*, **120**, 109-118.
- Torsvik, T.H. & Eide E.A., 1998. NGU GEOCHRON: database and analysis package for Norwegian isotope geochronology. *NGU Report*, **98**, 003.
- Tribuzio, R., Messiga, B., Vannucci, R. & Bottazzi, P., 1996. Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implication for light REE mobility in subduction zones. *Geology*, **24**, 711-714.
- Tucker, R.D., Krogh, T.E. & Raheim, A., 1991. Proterozoic evolution and age province boundaries in the central part of the Western Gneiss Region, Norway: results of U-Pb dating of accessory minerals from Trondheimsfjord to Geiranger. In: Gower C.F., Rivers T., Ryan B. (Eds.) Mid-Proterozoic Laurentia Baltica. *Geological Society Special Paper*, **38**, 149-173.
- Tucker, R.D., Raheim, A., Krogh, T.E. & Corfu, F., 1987. Uranium, lead zircon and titanite ages from the northern portion of the Western Gneiss region, south central Norway. *Earth Planetary Science Letters*, **81**, 203-211.
- Turner, G., 1968. The distribution of potassium and argon in chondrites. In : Arhens, L.H. (ed.), *Origin and Distribution of the Elements*. London, Pergamon Press, 387-398.

- Turner, G. & Bannon, M. 1992. Argon isotope geochemistry of inclusion fluids from granite-associated mineral veins in southwest and northeast England. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **56**, 227-243.
- Turner, D. L. & Forbes, R. B., 1976. K-Ar studies in two deep basement drill holes; a new geologic estimate of argon blocking temperature for biotite. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, **57**, pp.353.
- Urey, H.C., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581.
- Valley, J.W., 2001. Stable isotope thermometry at high temperature. In: Valley, J.W., Cole D.R. (Eds.), *Stable isotope geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **43**, 265-414.
- Valley, J.W., 1986. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: Valley J.W., Taylor H.P. & O'Neil J.L. (Eds.), *Stable isotopes in high temperature geological processes, Reviews in Mineralogy*, **16**, 445-486.
- Van Breemen, O. & Dallmeyer, R.D., 1984. The scale of Sr isotopic diffusion during post-metamorphic cooling of gneisses in the Inner Piedmont of Georgia, southern Appalachians. *Earth and Planetary Science Letters*, **68**, 141-150.
- Van Orman, J.A., Grove, T.L., Shimizu, N. & Layne, G.D., 2002. Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 Gpa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **142**, 416-424.
- Van Orman, J.A., Grove, T.L. & Shimizu, N., 2001. Rare earth element diffusion in diopside; influence of temperature, pressure and ionic radius, and elastic model for diffusion in silicates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**, 687-703.
- Van Roermund, H.L.M., 1985. Eclogite of the Seve Nappe, central Scandinavian Caledonides. In: Gee, D.G., Sturt, B.A., (Eds.), *The Caledonide Orogen-Scandinavia and Related Areas*. Wiley & Sons Ltd, Chichester, 873-886.
- Van Wyck, N., Valley, J.W. & Austrheim, H., 1996. Oxygen and carbon isotopic constraints on the development of eclogites, Holsnøy, Norway. *Lithos*, **38**, 129-145.
- Van Wyck, N., Valley, J. W. & Austrheim, H., 1990. Oxygen isotope geochemistry of granulites and eclogites from the Bergen Arc, SW Norway. *Geological Society of America*, **22**, pp.347.
- Vance, D. & Holland, T., 1993. A detailed isotopic and petrological study of a single garnet from the Gassetts Schist, Vermont. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **114**, 101-118.
- Vance, D. & O'Nions, R.K., 1990. Isotopic chronometry of zoned garnets: growth kinetics and metamorphic histories. *Earth and Planetary Science Letters*, **97**, 227-240.

- Vershure, R.H., Andriessen, P.A.M., Boelrijk, N.A.I.M., Hebeda, E.H., Maijer, C., Priem, H.N.A. & Verdurmen, A.A.T., 1980. On the thermal stability of Rb-Sr and K-Ar biotite systems : Evidence from coexisting Sveconorwegian (ca 870Ma) and Caledonian (ca 400Ma) biotites in SW Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **74**, 245-252.
- Villa, I.M., 1998. Isotopic closure. *Terra Nova*, **10**, 42-47.
- Villa, I.M. & Puxeddu, M., 1994. Geochronology of the Lardarello geothermal field: New data and the “closure temperature” issue. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **115**, 415-426.
- Von Blanckenburg, F., Villa, I.M., Baur, H., Morteani, G. & Steiger, R.H., 1989. Time calibration of a PT path from the Western Tauern window, Eastern Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **101**, 1-11
- Wagner, G.A., Reimer, G.M. & Jäger, E., 1977. Cooling ages derived by apatite fission track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: the uplift and cooling history of the Central Alps. *Memoria Instituto geologia e Mineralogica, Universita di Padova*, **30**, 1-28.
- Wain, A., 1997. New evidence for coesite in eclogites and gneisses: defining an ultra-high pressure province in the Western Gneiss region of Norway. *Geology*, **25**, 927-930.
- Wain, A. L., Waters, D. J. & Austrheim, H., 2001. Metastability of granulites and processes of eclogitisation in the UHP region of western Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 607-623.
- Walter, J.V. & Wood, B.J., 1984. Rate and mechanism in prograde metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **88**, 246-259.
- Wartho, J.-A., 1995. Apparent argon diffusive loss $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectra in amphiboles. *Earth and Planetary Science Letters*, **134**, 393-407.
- Wartho, J.-A., Kelley, S. P., Brooker, R.A., Carroll, M. R., Villa, I. M. & Lee, M R, 1999. Direct measurement of Ar diffusion profiles in a gem-quality Madagascar K-feldspar using the ultra-violet laser ablation microprobe (UVLAMP). *Earth and Planetary Science Letters*, **170**, 141-153.
- Wartho, J.A., Dodson, M.H., Rex, D.C. & Guise, P.G., 1991. Mechanisms of argon release from Himalayan metamorphic amphiboles. *American Mineralogist*, **59**, 121-127.
- Watson, E.B. & Cherniak, D.J., 2003. Lattice diffusion of Ar in quartz, with constraints on Ar solubility and evidence of nanopores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2043-2062.
- Watson, E.B., Harrison, T.M. & Ryerson, F.J., 1985. Diffusion of Sm, Sr and Pb in fluorapatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 1813-1823.
- Wayte, G.J., Worden, R.H., Rubie, D.C. & Droop, G.T.R., 1989. A TEM study of disequilibrium plagioclase breakdown at high pressure: the role of infiltrating fluid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **101**, 426-437.

- Weber, C. & Barbey, P., 1986. The role of water, mixing processes and metamorphic fabric in the genesis of the Baume Migmatites (Ardeche, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **92**, 481-491.
- Weiss, R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water. *Deep Sea Research*, **17**, 721-735.
- Wennberg, O.P., 1996. Superimposed fabrics due to reversal of shear sense : an example from the Bergen Arc Shear Zone, western Norway. *Journal of Structural Geology*, **18**, 871-889.
- Wennberg, O.P., & Milnes, A.G., 1994. Interpretation of kinematic indicators along the northeastern margin of the Bergen Arcs System: a preliminary field study. *Norges Geologiske Tidsskrift*, **74**, 166-173.
- Wennberg, O. P., Milnes, A ; G. & Winsvold, I., 1998. The northern Bergen Arc shear zone; an oblique-lateral ramp in the Devonian extensional detachment system of western Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **78**, 169-184.
- West, D.P. & Lux, D.R., 1993. Dating mylonitic deformation by the ^{40}Ar - ^{39}Ar method: An example from the Norumbega Fault Zone, Maine. *Earth and Planetary Science Letters*, **120**, 221-237.
- Wijbrans, J.R. & McDougall, I., 1986. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of white micas from an Alpine high-pressure metamorphic belt on Naxos (Greece) : the resetting of the argon isotopic system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **93**, 187-194.
- Wijbrans, J.R., Schliestedt, M. & York, D., 1990. Single grain argon laser probe dating of phengites from the blueschist to greenschist transition on Sifnos (Cyclades, Greece). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **104**, 582-593.
- Wilks, W.J. & Cuthbert, S.J., 1994. The evolution of the Hornelen Basin detachment system, western Norway: implications for the style of late orogenic extension in the southern Scandinavian Caledonides. *Tectonophysics*, **238**, 1-30.
- Wright, N., Layer, P.W. & York, D., 1991. New insights from thermal history from single $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis of biotite. *Earth and Planetary Science Letters*, **104**, 70-79.
- Xiao, Y.L., Hoefs, J., Van en Kerhof, A.M. & Li, S.G., 2001. Geochemical constraints of the eclogite and granulite facies metamorphism as recognized in the Raobazhai Complex from North Dabie Shan, China. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 3-19.
- Xie, Z.; Zheng, Y-F., Jahn, B.M., Balleve, M., Chen, J., Gautier, P., Gao, T., Gong, B. & Zhou, J., 2004. Sm-Nd and Rb-Sr dating of pyroxene-garnetite from Dabie east-central China: problem of isotopic disequilibrium due to retrograde metamorphism. *Chemical Geology*, **206**, 137-158.

- Yang, P. & Rivers, T., 2000. Trace element partitioning between coexisting biotite and muscovite from metamorphic rocks, Western Labrador: Structural, compositional and thermal controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1451-1472.
- York, D., 1969. Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 320-324.
- Yoshinobu, A.S., Barnes, C.G., Nordgulen, Ø., Prestvik, T., Fanning, M. & Pedersen, R.B., 2002. Ordovician magmatism, deformation and exhumation in the Caledonides of Central Norway: an orphan of the Taconic orogeny? *Geology*, **30**, 883-886.
- Zack, T., Foley, S.F. & Rivers, T., 2002a. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps). *Journal of Petrology*, **43**, 1947-1974.
- Zack, T., Kronz, A., Foley, S.F. & Rivers, T., 2002b. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, **184**, 97-122.
- Zack, T., Rivers, T. & Foley, S.F., 2001. Cs-Rb-Ba systematics in phengite and amphibole: an assessment of fluid mobility at 2.0 GPa in eclogites from Trescolmen, Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **140**, 651-669.
- Zeitler, P.K., & FitzGerald, J.D., 1986. Saddle-shaped $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra from young, microstructurally complex potassium feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1185-1199.
- Zhang, R.Y. & Liou, J.G., 1997. Partial transformation of gabbro to coesite-bearing eclogite from Yangkou, the Sulu terrane, eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 183-202.
- Zheng, Y.F., Fu, B., Gong, B. & Li, L., 2003. Stable isotope geochemistry of ultra high pressure metamorphic rocks from the Dabie Sulu orogen in China: implications for geodynamics and fluid regim. *Earth Science Reviews*, **62**, 105-162.
- Zheng, Y-F., Wang, Z-R., Li, S-G; & Zhao, Z-F., 2002. Oxygen isotop equilibrium between eclogite minerals and its constraints on mineral Sm-Nd chronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 625-634.
- Zheng, Y.F., Li, Y., Gong, B., Fu, B. & Xiao, Y., 1999. Hydrogen and oxygen isotope evidences for fluid-rock interactions in the stages of pre-and post- UHP metamorphism in the Dabie mountains. *Lithos*, **46**, 677-693.
- Zhou, B. & Hensen, B.J., 1995. Inherited Sm/Nd isotope components preserved in monazite inclusions within garnets in leucogneiss from East Antarctica and implications for closure temperatures studies. *Chemical Geology*, **121**, 317-326.

A*nnexe 1 :*
Techniques analytiques

I	Analyses de fractions minérales et de roches totales.....	387
I.1	<i>Préparation des échantillons.....</i>	387
I.1.a	Préparation des poudres de roche totale	387
I.1.b	Séparation des minéraux.....	387
I.2	<i>Analyses isotopiques Rb/Sr et Sm/Nd</i>	392
I.2.a	Note sur le matériel utilisé en vue de limiter les contaminations	392
I.2.b	Mise en solution des roches totales	393
I.2.c	Mise en solution des minéraux séparés	398
I.2.d	Séparation du Rb et Sr	401
I.2.e	Séparation du Nd	402
I.2.f	Mesure des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	403
I.2.g	Mesure des rapports isotopiques d'échantillons « spikés »	404
I.2.h	Mesure des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	404
I.2.i	Calculs des âges isochrones.....	404
I.3	<i>Analyses des éléments en traces</i>	405
I.3.a	Mise en solution des échantillons	405
I.3.b	Dilution des échantillons	406
I.3.c	Acquisition des données	406
I.3.d	Calcul des concentrations	408
I.3.e	Validité des résultats.....	409
I.4	<i>Mesure des éléments majeurs</i>	414
I.5	<i>Mesures des $\delta^{18}\text{O}$</i>	414
I.5.a	Préparation des échantillons	414
I.5.b	Extraction de l'oxygène.....	414
I.5.c	Mesure des $\delta^{18}\text{O}$	415
I.6	<i>Analyses diffraction X.....</i>	415
I.6.a	Préparation des échantillons	415
I.6.b	Principe de la mesure.....	416
I.6.c	Traitement des données	416
II	Méthodes d'analyse in-situ	417
II.1	<i>LA-ICP-MS</i>	417
II.1.a	Principe de l'appareil.....	417
II.1.b	Préparation des échantillons	418
II.1.c	Procédure analytique	418
II.1.d	Résultats	419
II.2	<i>Argon</i>	419
II.2.a	Préparation des échantillons	419
II.2.b	Mesures	420
II.2.c	Traitement des données	421
II.3	<i>Sonde électronique.....</i>	422

I Analyses de fractions minérales et de roches totales

1.1 Préparation des échantillons

Les surfaces altérées des échantillons sont éliminées à la scie diamantée.

L'échantillon est scié en deux parties, une étant réservée pour les analyses in-situ (Argon, sonde électronique, LA-ICP-MS). La seconde partie est sciée en petits cubes d'environ 1 cm de côté.

Les cubes sont ensuite rincés dans un bain d'eau distillée aux ultrasons durant 30 min pour éliminer les poussières et les restes d'altération argileuse superficielle.

Une fois séchés, les petits cubes de roche sont séparés en deux lots : un premier lot destiné à l'analyse des poudres de roche totale et un deuxième lot réservé à l'analyse des minéraux séparés.

I.1.a Préparation des poudres de roche totale

Les cubes sont concassés manuellement avec un pilon dans un mortier en acier afin d'obtenir un granulats grossier (<5 mm). Pilon et mortier sont lavés soigneusement entre chaque échantillon afin d'éviter toute contamination (lavage à l'alcool, puis à l'eau distillée et séchage à l'air comprimé).

Le granulats est ensuite broyé très finement grâce à une pulvérisette en agate. Le temps de broyage avant d'obtenir une poudre suffisamment fine (< à 2 µm) et homogène varie entre 45 min et 2h suivant la nature de l'échantillon. La pulvérisette est lavée de la même façon que le mortier entre chaque échantillon.

Les poudres ainsi obtenues sont conservées dans des piluliers hermétiques préalablement rincés et séchés à l'air comprimé.

I.1.b Séparation des minéraux

Après un concassage grossier au pilon, similaire à celui effectué pour les roches totales, le granulats est tamisé une première fois avec un tamis en acier à grand diamètre pour éliminer

les fragments de roche supérieurs à 450 μm . Les mailles du tamis sont soigneusement nettoyées à l'aiguille entre chaque échantillon.

Le granulats inférieur à 450 μm est ensuite séparé en fractions granulométriques de 450-250 μm , 250-125 μm et 125-100 μm grâce à des tamis en fibre synthétique, non contaminants, qui sont jetés et remplacés entre chaque échantillon.

Les différentes fractions granulométriques sont séparées en trois fractions distinctes en fonction de leur densité après passage aux liqueurs denses. Les liqueurs utilisées sont le Bromoforme (densité de 2.9) et l'iodure de méthylène (densité de 3.3). Ainsi, on obtient pour chaque fraction granulométrique une sous-fraction de densité inférieure à 2.9, une de densité supérieure à 3.3 et une de densité intermédiaire. Les fractions de densité inférieure à 2.9 contiennent le quartz, les feldspaths et les micas. Celles de densité comprise entre 2.9 et 3.3 contiennent les symplectites, les micas, et éventuellement s'il y en a, les amphiboles. Et les fractions de densité supérieure à 3.3 contiennent le grenat, l'omphacite, les épidotes et le disthène et certains minéraux accessoires tels que les zircons, rutil et oxydes.

Les liqueurs denses pouvant représenter un facteur de contamination important, un rinçage intensif des fractions séparées est effectué à l'alcool après utilisation du bromoforme et à l'acétone après utilisation de l'iodure.

Ces différentes fractions vont finalement être divisées une dernière fois en fonction de leur magnétisme grâce à l'utilisation du Frantz isodynamique. Le but de cette dernière séparation est de discriminer le plus de fractions possibles pour une même phase minérale en fonction de leurs propriétés physiques (granulométrie, densité, magnétisme). Le contenu de ces fractions et leur mode d'acquisition sont détaillés dans la figure A-1.

Chacune des fractions contenant un concentré minéral a finalement été purifiée par un tri méticuleux à l'aiguille sous une loupe binoculaire afin d'éliminer les derniers minéraux de nature différente et d'évincer les grains mixtes, les minéraux contenant des inclusions, et les minéraux montrant des traces d'altération.

Fractions de micas dans NOK10a			
Densité	<2.9 (noté -)		
Granulométrie	100-125µm (noté 1)	125-250µm (noté 2)	250-400µm (noté 4)
Magnétisme 15° = contre pente Max = ampérage maximal + pour attiré - pour non attiré			
Densité	2.9-3.3 (noté +)		
Granulométrie	100-125µm (noté 1)	125-250µm (noté 2)	250-400µm (noté 4)
Magnétisme 15° = contre pente Max = ampérage maximal + pour attiré - pour non attiré			

Figure A-1a : Détail de la procédure de séparation des fractions de micas dans l'échantillon NOK10a. Le nom des fractions ainsi séparées est donné dans les cadres (exemple : fraction 1-a).

Fractions de micas dans NOK10d			
Densité	<2.9 (noté -)		
Granulométrie	100-125µm (noté 1)	125-250µm (noté 2)	250-400µm (noté 4)
Magnétisme	<div>1- (tout)</div>		<div>15°-Max</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>4-</div>
15° = contre pente			
Max = ampérage maximal			
+ pour attiré			
- pour non attiré			
Densité	2.9-3.3 (noté +)		
Granulométrie	100-125µm (noté 1)	125-250µm (noté 2)	250-400µm (noté 4)
Magnétisme		<div>15°-Max</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>15°-1A</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>15°-1.5A</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>2+a</div> <div>2+b</div>	<div>4+a (tout)</div> <div>15°-Max</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>15°-1A</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>15°-1.25A</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>15°-1.15A</div> <div>+</div> <div>-</div> <div>4+c</div> <div>4+d</div> <div>4+b</div>
15° = contre pente			
Max = ampérage maximal			
+ pour attiré			
- pour non attiré			

Figure A-1b : Détail de la procédure de séparation des fractions de micas dans l'échantillon NOK10d. Le nom des fractions ainsi séparées est donné dans les cadres (exemple : fraction 1-).

	Fractions de grenat dans NOK10a	Fractions de grenat dans NOK10d	Fractions de disthène (ky) et épidote (ep) dans NOK10a
Densité	>3.3	>3.3	>3.3
Granulométrie	250-400 µm	250-400 µm	100-125 µm
Magnétisme 15° = contre pente Max = ampérage maximal + pour attiré - pour non attiré			

Figure A-1c : Détail de la procédure de séparation des fractions de grenat, disthène et épidote dans les échantillons NOK10a et NOK10d. Le nom des fractions ainsi séparées est donné dans les cadres (exemple : fraction A').

I.2 Analyses isotopiques Rb/Sr et Sm/Nd

I.2.a Note sur le matériel utilisé en vue de limiter les contaminations

Tous les acides utilisés pour les séparations chimiques sont de qualité suprapur MERCK et subissent trois cycles de distillation par sub-boiling pour une purification maximale à l'exception de l' HClO_4 dont la distillation est extrêmement longue compte tenu du point d'ébullition de cet acide. Les valeurs des blancs des acides sont reportées dans le tableau A-1.

L'eau est purifiée par un système Millipore MilliQ Element Elix3 qui possède une résistivité supérieure à $18.3 \text{ M}\Omega$.

Acides	Moyenne Sr	Moyenne Nd
HF 48%	8	2
HNO_3 13N	10	3
HCl 6N	5	2
H_2O	2	1

Tableau A-1 : Moyennes des valeurs de blancs en Sr et Nd de réactifs distillés utilisés durant ce travail (en pg/cc), ($\pm 50\%$).

Le matériel consommable (cônes, tubes à centrifuger) est lavé avec plusieurs bains d'acides, tout d'abord en HCl 30% durant 24h puis rincés à l'eau tridistillée, ensuite à l' HNO_3 30% durant 24h puis rincés à l'eau tridistillée.

Les béchers d'attaque et de récupération en téflon subissent un lavage intensif après leur utilisation. Ils sont tout d'abord nettoyés à l'acétone à l'intérieur comme à l'extérieur puis lavés une première fois avec un acide concentré recyclé sur plaque chauffante pendant une heure suivi d'un passage aux ultrasons. Après avoir été rincés à l'eau, ils sont plongés dans un premier bain d'eau régale, suivi d'un bain d'HCl dilué et d'un autre bain d' HNO_3 dilué. Les bains se font à chaud pendant 24h avec des acides non distillés, les béchers sont rincés à l'eau plusieurs fois entre chaque bain. Les béchers sont ensuite remplis individuellement d'HCl 6N distillé trois fois et placés sur plaque chauffante 24h. Ils subissent un dernier rinçage à l'eau tridistillée de 24h à chaud avant d'être remis dans le cycle d'utilisation.

Valeurs en pg	Blancs avec HClO ₄		Blancs sans HClO ₄		Contribution des blancs sur le signal des éléments Rb, Sr et Nd pour les différentes fractions analysées en %			
Eléments	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Mica	Grenat	Disthène	Roche totale
Rb	5	7	3	4	0.001	0.1	0.1	0.01
Sr	173	158	158	166	0.002	0.2	0.1	0.01
Ba	95	198	42	37				
La	5	10	3	6				
Nd	8	10	6	9		0.01		
Sm	0.6	1.2	0.8	2.5				
Pb	10	19	22	32				
U	0.4	0.2	0.6	1.3				

Tableau A-2 : Valeurs des blancs de chimie obtenus après séparation des éléments sur colonne. Les blancs mesurés après des attaques en HClO₄ sont comparés à ceux obtenus pour des attaques sans HClO₄.

I.2.b Mise en solution des roches totales

Trois séries de roches totales ayant subi un protocole de lessivage différent ont été analysées : série 1 (pas de lessivage), série 2 (lessivage avec HCl 2.5N), série 3 (lessivage en HCl 2.5N et 6N). Le protocole de la série 3 est décrit, celui des autres séries étant similaire sauf pour les étapes de lessivage.

Entre 25 et 50 mg de poudre de roche sont pesés et placés dans un bécher en téflon fermant avec un bouchon à vis. L'estimation du poids d'échantillon à attaquer est fonction des concentrations en l'élément à analyser mesurées à l'ICP-MS. La concentration d'un élément, donnée en ppm, équivaut au nombre de parties par millions, soit le nombre de nanogramme de l'élément par milligramme d'échantillon. Pour une bonne analyse au spectromètre de masse à source solide, il faut une quantité d'environ 500 ng de l'élément à analyser. Cependant la quantité d'échantillon ne doit pas être trop importante (< 1 g) afin d'éviter les effets de matrice qui entraînent une mauvaise séparation des éléments sur les colonnes.

Lessivage des roches totales

Premier lessivage dans 1 à 3 cc d'HCl 2.5N suivant la quantité d'échantillon, à chaud pendant 30 min. Les lessivages sont effectués pour éliminer les traces d'altération.

Le lessivat est pipeté après centrifugation et réservé pour l'analyse relative des concentrations en éléments traces à l'ICP-MS.

Le résidu est rincé au moins trois fois avec de l'H₂O*** (eau tridistillée) pour éliminer le chlore. L'eau de rinçage est ajoutée au lessivat.

Le résidu est mis à sécher sur plaque chauffante avant d'être pesé pour estimer le pourcentage de perte enlevé par le lessivage.

Une fraction du résidu est prélevée pour être analysée à l'ICP-MS.

Deuxième lessivage dans 1 à 2 cc d'HCl 6N, 30 min à chaud.

Comme précédemment le lessivat est préservé, le résidu rincé, et une fraction est prélevée pour être analysée à l'ICP-MS.

Attaque des roches totales

L'attaque des échantillons se fait en milieu fluoro-nitrique (2 cc HF (48%) : 1 cc HNO₃ (13N)) sur plaque chauffante (180°C) durant une à deux semaines.

Reprise des échantillons

Après attaque, les échantillons sont mis à évaporer et 0.1 cc d'HClO₄ concentré est ajouté en fin d'évaporation (juste avant la formation d'une pâte) afin d'éviter la formation de complexes fluorés qui seront insolubles par la suite. La formation de fluorures peut fausser la mesure des concentrations par dilution isotopique car ils peuvent complexer certains des éléments à doser tels que par exemple le Rb, Sr, Sm et Nd.

Après évaporation à sec, 2 cc d'HCl 6N sont ajoutés pour complexer les terres rares et le Sr sous forme de chlorures. La solution est laissée 1h sur plaque chauffante avant d'être reprise aux ultrasons durant 15 min pour homogénéiser la solution.

La solution est ensuite centrifugée pour vérifier que l'attaque a bien été complète et que des fluorures n'ont pas précipité (absence de résidu solide). Un gel de silice est cependant fréquemment observé, mais sa formation n'entraîne pas de biais dans l'estimation des concentrations car il ne piège pas les éléments à analyser et est essentiellement formé de silice.

Le surnageant est ensuite pipeté puis mis à évaporer.

Aliquote

C'est à cette étape de la procédure qu'une aliquote va être réalisée pour obtenir deux solutions : une sera destinée à l'analyse des concentrations par dilution isotopique (ajout d'un traceur ou spike), et l'autre sera destinée à la mesure des rapports isotopiques. Réaliser l'aliquotage après la mise en solution des échantillons permet de s'affranchir des effets d'hétérogénéité de poudre, la solution étant homogène.

Le résidu est remis en solution dans un volume donné d'HCl 6N. Une fraction de la solution est prélevée pour l'analyse des concentrations. Les béchers sont pesés à chaque étape afin de calculer le plus précisément possible le poids d'échantillon qui va servir à l'analyse des concentrations.

« Spikage » de l'échantillon, méthode de la dilution isotopique

Afin de calculer la concentration en Rb, Sr, Sm ou Nd de l'échantillon, un traceur (spike) dont les rapports isotopiques et les concentrations des différents isotopes sont connus très précisément, est ajouté à l'échantillon dont le poids est connu avec une grande précision. Grâce aux équations de mélanges, il est alors possible en mesurant des rapports isotopiques donnés, de revenir à la concentration en un élément de l'échantillon.

$$\begin{aligned} [^{86}\text{Sr}]_{\text{ech}} &= (P_{\text{spk}} * [^{84}\text{Sr}]_{\text{spk}} / P_{\text{ech}}) * ([(^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mél}} - (^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{spk}}] / [1 - ((^{86}\text{Sr}/^{84}\text{Sr})_{\text{spk}} * (^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mél}})]) \\ [^{85}\text{Rb}]_{\text{ech}} &= (P_{\text{spk}} * [^{87}\text{Rb}]_{\text{spk}} / P_{\text{ech}}) * ([(^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb})_{\text{mél}} - (^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb})_{\text{spk}}] / [1 - ((^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb})_{\text{spk}} * (^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb})_{\text{mél}})]) \\ [^{145}\text{Nd}]_{\text{ech}} &= (P_{\text{spk}} * [^{146}\text{Nd}]_{\text{spk}} / P_{\text{ech}}) * ([(^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd})_{\text{mél}} - (^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd})_{\text{spk}}] / [1 - ((^{145}\text{Nd}/^{146}\text{Nd})_{\text{spk}} * (^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd})_{\text{mél}})]) \\ [^{147}\text{Sm}]_{\text{ech}} &= (P_{\text{spk}} * [^{149}\text{Sm}]_{\text{spk}} / P_{\text{ech}}) * ([(^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm})_{\text{mél}} - (^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm})_{\text{spk}}] / [1 - ((^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm})_{\text{spk}} * (^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm})_{\text{mél}})]) \end{aligned}$$

Equations de mélange permettant de calculer la concentration en un isotope donné grâce à la méthode de la dilution isotopique, avec :

$$\begin{aligned} [^{86}\text{Sr}]_{\text{ech}} &= \text{concentration en } ^{86}\text{Sr} \text{ de l'échantillon} \\ [^{84}\text{Sr}]_{\text{spk}} &= \text{concentration en } ^{84}\text{Sr} \text{ du spike} \\ P_{\text{spk}} &= \text{poids de spike ajouté} \\ P_{\text{ech}} &= \text{poids d'échantillon analysé} \\ (^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mél}} &= \text{rapport isotopique du mélange spike/échantillon} \\ &\text{mesuré au spectromètre de masse} \\ (^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{spk}} &= \text{rapport isotopique du spike connu} \end{aligned}$$

Spike eau (Traceur enrichi en ^{84}Sr et ^{87}Rb)

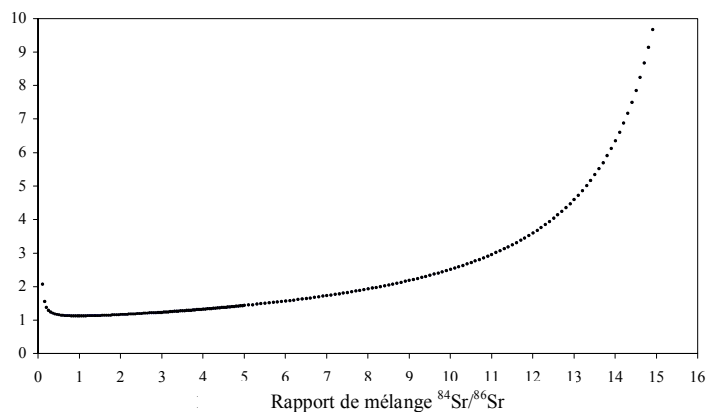
Composition

$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 16.63$
$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 3.66$
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.4457$
$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 48.76$
$(^{84}\text{Sr}) = 0.0044$
$(^{87}\text{Rb}) = 0.00511$

Rapports idéaux

$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.97$
$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 4.34$

Courbe de calibration du spike eau Sr
Meilleur rapport de mélange entre 0.8 et 1.5



Spike croûte (Traceur enrichi en ^{84}Sr et ^{87}Rb)

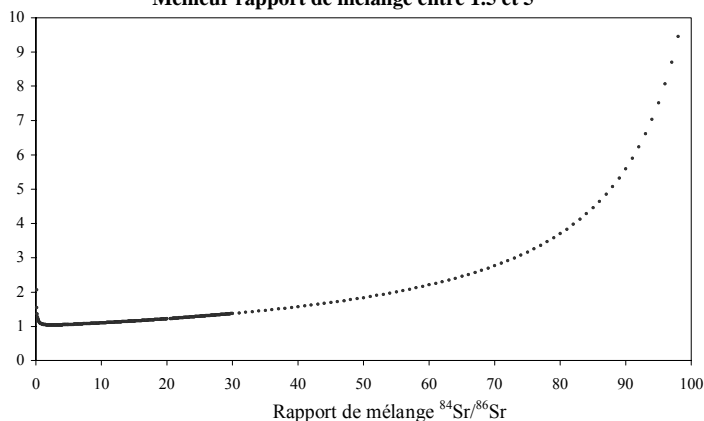
Composition

$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 109.6$
$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 1.31$
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.5848$
$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 48.76$
$(^{84}\text{Sr}) = 0.0052$
$(^{87}\text{Rb}) = 0.043$

Rapports idéaux

$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 2.49$
$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 4.34$

Courbe de calibration du spike croûte en Sr
Meilleur rapport de mélange entre 1.5 et 5



Courbe de calibration des spikes en Rb
Meilleur rapport de mélange entre 3 et 6

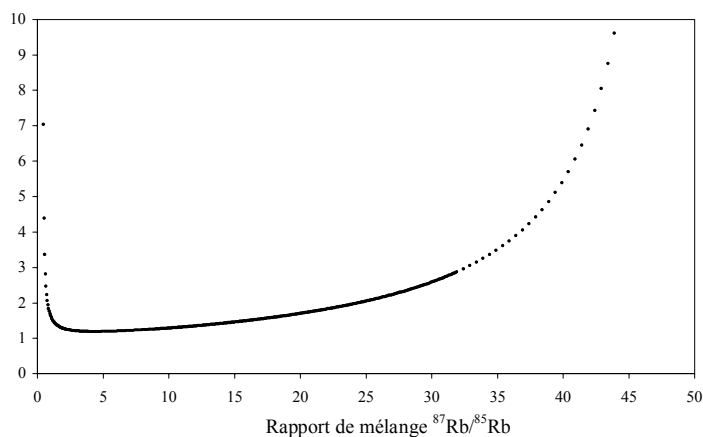


Figure A-2 : caractéristiques des traceurs utilisés pour les mesures de concentration en Rb et Sr par dilution isotopique.

Composition

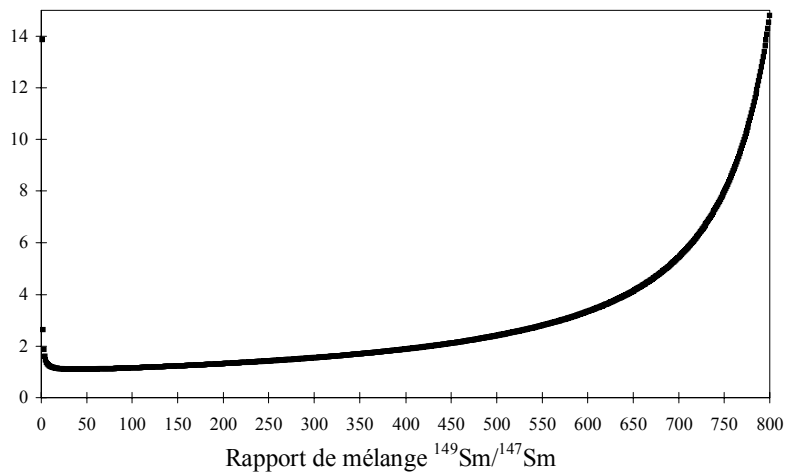
$$^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 2.0747$$

$$(^{149}\text{Sm}) = 3.341 \text{ } \mu\text{mole/cc}$$

Rapport idéal

$$^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 20.11$$

Courbe de calibration du spike Sm
Meilleur rapport de mélange entre 20 et 100



Composition

$$^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd} = 187.67$$

$$(^{146}\text{Nd}) = 0.02761 \text{ } \mu\text{mole/cc}$$

Rapport idéal

$$^{146}\text{Nd}/^{147}\text{Nd} = 19.7$$

Courbe de calibration du spike en Nd
Meilleur rapport de mélange entre 15 et 25

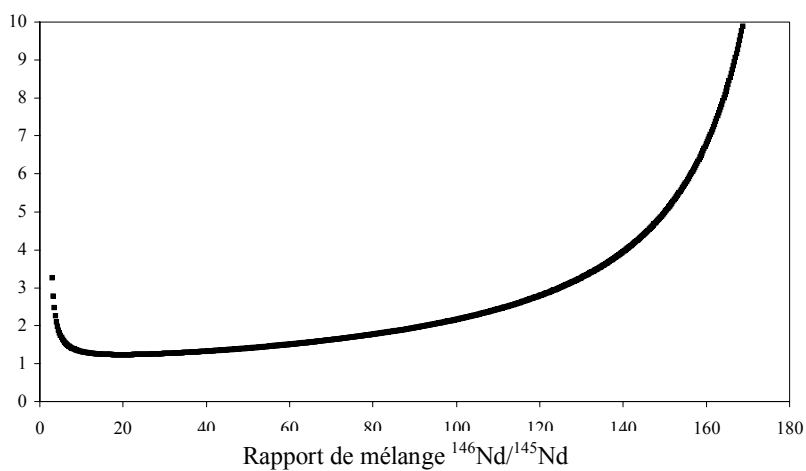


Figure A-3 : caractéristiques du traceur utilisé pour mesurer les concentrations en Sm et Nd par la méthode de la dilution isotopique.

Pour une bonne estimation de la concentration, il faut utiliser un spike adapté à l'échantillon. Des courbes de calibration sont établies pour chacun des traceurs, donnant l'évolution du facteur d'amplification de l'erreur sur le calcul en fonction du rapport de mélange, c'est à dire le rapport isotopique qui sera mesuré au spectromètre de masse après mélange d'un spike avec un échantillon. Ces courbes fournissent les rapports idéaux pour lesquels l'erreur est minimale (Figures A-2 et A-3). Ayant une estimation des teneurs de nos échantillons grâce à des analyses préliminaires à l'ICP-MS, il est possible en « jouant » sur la quantité de spike à ajouter de calculer des rapports de mélange proches des rapports idéaux de façon à minimiser l'erreur sur le calcul des concentrations. Finalement l'erreur sur la concentration sera principalement fonction de l'erreur sur les poids.

Une fois le spike déterminé et les calculs préliminaires effectués, une quantité précise et connue de spike est ajoutée à l'échantillon.

Le mélange est placé aux ultrasons durant 30 min afin de le rendre bien homogène et est finalement mis à évaporer.

I.2.c Mise en solution des minéraux séparés

Une fraction test du minéral à étudier est au préalable analysée à l'ICP-MS pour évaluer les poids de minéraux à mettre en attaque afin d'avoir un signal optimal au spectromètre de masse (environ 20 mg pour les micas, 800 mg pour les grenats, 100mg pour les épidotes et les symplectites, et 200 mg pour les disthènes).

Les minéraux sont lavés avec de l'acétone dans le bac à ultrasons, puis rincés avec de l' H_2O^{***} .

Une fois secs, les minéraux sont broyés le plus finement possible dans un mortier en agate non contaminant.

Les poudres sont placées dans des béchers en téflon à bouchon à vis, puis pesées. Une fraction de poudre est prélevée pour effectuer des expériences de lessivages sur les minéraux séparés. Certaines fractions lessivées feront l'objet d'une analyse en éléments en trace et isotopique (fractions de grenats), d'autres fractions lessivées seront uniquement analysées pour les traces.

Expériences de lessivage sur les minéraux

Les fractions de poudre de minéraux ont été lessivées dans 1 à 3 cc d'HCl 2.5N à chaud. La durée du lessivage était de 30 minutes pour les micas et les symplectites, et 1h pour les grenats, épidotes et disthènes. Après un passage de 15 min aux ultrasons puis une centrifugation, les lessivats sont récupérés pour être analysés à l'ICP-MS et les poudres de minéraux rincées et séchées.

Le résidu est pesé pour estimer le pourcentage de perte durant le lessivage.

Une fraction de poudre de minéral est prélevée pour l'analyse des éléments en trace à l'ICP-MS.

Attaque des minéraux

Avant d'être attaqués, les grenats subissent une étape d'oxydation préalable de façon à fragiliser le réseau cristallin et ainsi faciliter l'attaque. L'oxydation est faite par ajout de 2 cc d'HNO₃ (13N) à chaud pendant une nuit. Les échantillons sont ensuite évaporés à sec.

La procédure d'attaque des minéraux est similaire à celle des roches totales, simplement le volume d'acide est ajusté au poids d'échantillon à attaquer.

Reprise des échantillons

Les micas ne sont pas repris en HClO₄ à la fin de l'évaporation, mais simplement re-dilués dans quelques gouttes d'HNO₃ (13N), les fluorures se formant souvent en fin d'évaporation quand l'HF est sur-concentré.

Les grenats, symplectites, épidotes et disthènes, plus difficilement attaquables sont repris dans des volumes variables d'HClO₄ à la fin de l'évaporation. L'ajout d'HClO₄ se fait progressivement au goutte-à-goutte et est accompagné de l'ajout d'HNO₃ (13N) jusqu'à ce que les précipités de fluorures disparaissent. L'ajout d'HClO₄ est fait avec parcimonie, car cet acide n'étant pas distillé, sa participation pourrait entraîner une augmentation des blancs de chimie non détectée dans notre cas (Tableau A-2x).

Après complète évaporation, les minéraux attaqués sont repris en HCl 6N durant 1h à chaud puis centrifugés.

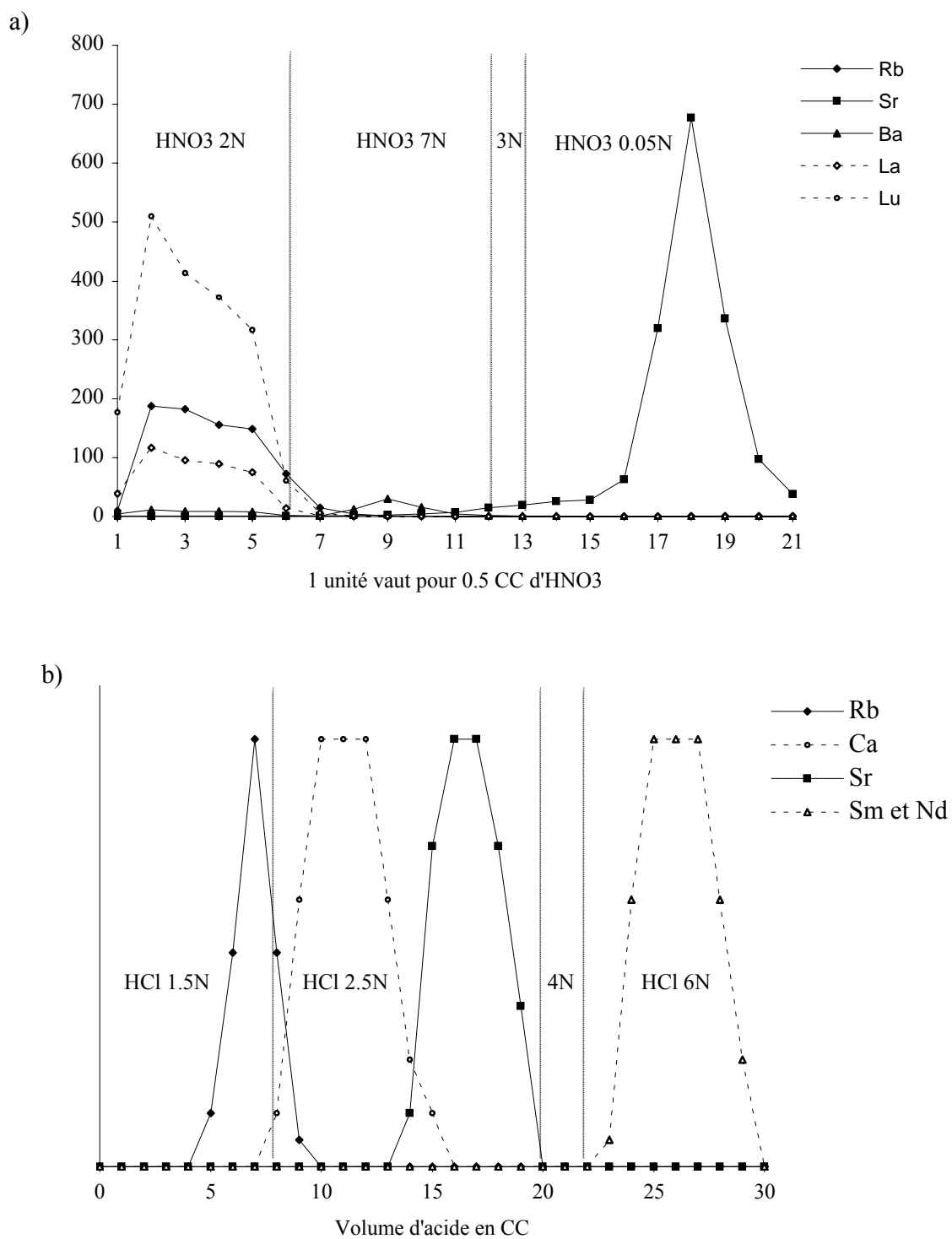


Figure A-4 : (a) Spectre d'élution des colonnes contenant de la résine Eichom Sr.Spec. utilisées pour la séparation du Rb et du Sr. (b) Spectre d'élution des colonnes contenant de la résine cationique AG 50WX8 utilisées pour la séparation des terres rares.

En utilisant cette procédure, on observe qu'aucun résidu solide n'était présent dans le culot après centrifugation, ni même de gels de silice dans le cas des micas.

Pareillement à la procédure utilisée pour les roches totales, c'est durant cette étape qu'une aliquote est effectuée et que les spikes sont ajoutés.

I.2.d Séparation du Rb et Sr

Le Rb et le Sr sont séparés sur des colonnes en téflon contenant de la résine Eichrom Sr.Spec. La procédure suivie est celle décrite par Pin et collaborateurs (1994). C'est une chimie par rétention, le strontium restant piégé sur la résine en milieu acide concentré ($>1N$) et est libéré en milieu acide dilué ($0.05N$). Le grand intérêt de cette chimie est qu'elle est rapide (1h pour les séparations chimiques sans le lavage des colonnes avant et après utilisation), consomme relativement peu d'acide, et demande un faible volume de résine pour être réalisée. Les seuls problèmes sont le prix d'achat de cette résine, et l'effet de mémoire de cette résine qui a été noté (Pin et al., 1994). Cependant la procédure de lavage que nous avons employée nous a permis d'avoir des blancs de chimie inférieurs à 150 pg en moyenne et même après une dizaine de séparations réalisées sur le même jeu de colonnes, et en particulier, même avec des minéraux extrêmement concentrés en Sr et donc introduisant des quantités considérables de Sr (Tableau A-2).

Avant d'être introduite dans les colonnes, la résine conditionnée dans du HNO_3 $0.05N$ est rincée avec de l' HCl $6N$ pour éliminer le composant organique présent dans leur conditionnement.

La résine est ensuite séchée à l'air et 165 mg de résine sont pesés et introduits dans les colonnes.

Avant de procéder aux séparations des échantillons, chaque nouvelle colonne est calibrée avec une solution normale pour vérifier les pics d'élutions des éléments à séparer (Figure A-4a). Un lot de colonne a été réservé à la séparation des échantillons spikés pour éviter toute interférence sur les mesures des compositions isotopiques.

Les colonnes sont d'abord lavées en introduisant alternativement 10 cc d' HCl $6N$ puis 10 cc d' HNO_3 $0.05N$ et ceci est répété durant trois cycles successifs.

4 cc d' HNO_3 $2N$ sont ensuite introduits pour conditionner les colonnes.

Dans le même temps, les échantillons sont repris avec 1 cc d' HNO_3 $2N$ à chaud puis laissés à refroidir avant d'être introduits dans les colonnes.

Au moment de l'introduction des échantillons, des béchers de récupération du Rb sont immédiatement placés sous les colonnes en récupération.

Des volumes successifs de 1 cc, 0.5 cc, et 0.5 cc d' HNO_3 2N sont introduits pour l'élution du Rb et des terres rares.

Après élution, les béchers contenant le Rb sont mis à évaporer pour être analysés à l'ICPMS.

3 cc d' HNO_3 7N suivis de 0.5 cc d' HNO_3 3N sont introduits pour libérer en particulier le Ba.

Finalement le Sr est récupéré grâce à l'introduction de 5 cc d' HNO_3 0.05N. Les béchers contenant le Sr sont également mis à évaporer pour être analysés au spectromètre de masse.

I.2.e Séparation du Nd

Préalablement à la séparation spécifique du Nd, par chromatographie, les terres rares sont isolées du reste de la matrice de la roche présent dans la solution par séparation sur résine cationique AG 50WX8 (Figure A-4b). Avant chaque séparation, les colonnes sont lavées par introduction alternative de 10 cc d' HCl 6N et 10 cc d' H_2O *** trois fois de suite.

Le conditionnement des colonnes s'effectue en milieu chlorhydrique fortement dilué (3 cc d' HCl 1.5N).

Les échantillons sont repris à chaud dans 2 cc d' HCl 1.5N, puis refroidis et homogénéisés dans le bac à ultrasons durant 15 min.

Après introduction des échantillons sur les colonnes échangeuses d'ions, les éléments majeurs sont séparés par passage successif de 6 cc d' HCl 1.5N et 2 cc d' HCl 2.5N.

Les alcalino-terreux (Rb et Sr notamment) sont séparés par passage de 10 cc d' HCl 2.5 N suivit de 2 cc d' HCl 4N puis de 2 cc d' HCl 6N.

Les terres rares sont finalement récupérées après introduction de 8 cc d' HCl 6N.

Les solutions contenant les alcalino-terreux et les terres rares sont mises à évaporer. Pour les solutions spikées en Nd, la solution contenant les terres rares est directement analysée après évaporation.

Le Nd est extrait des autres terres rares et en particulier du Sm avec lequel il a un isotope en commun sur la masse 144, par chromatographie avec un acide organique HDEHP fixé sur la surface de billes de téflon inertes de très petit diamètre ($10^{\text{ème}}$ de microns) montés dans des colonnes en silice. L'acide organique HDEHP retient les terres rares en fonction

de leurs masses. L'élution des différentes terres rares s'effectue en milieu chlorhydrique très dilué (HCl 0.3N). Plus la terre rare à séparer est lourde plus il faut un volume important de cet acide pour l'éluer. Ce type d'extraction demande une calibration précise des colonnes préalablement à la réalisation des séparations chimiques.

Les colonnes sont conditionnées avec 3 cc d'HCl 0.3N.

Les échantillons sont repris aux ultrasons dans 0.5 CC d'HCl 0.3N. Les échantillons sont repris à froid pour éviter une évaporation même très faible de l'acide qui modifierait significativement sa normalité.

Après introduction des échantillons, deux fois 0.5 cc d'HCl 0.3N sont introduits.

Ensuite un volume variable préalablement calibré d'HCl 0.3N est introduit (entre 2.23 et 3.52 cc suivant la colonne).

Le Nd est finalement récupéré après introduction d'un autre volume d'HCl 0.3N (entre 2.95 et 8 cc suivant la colonne).

I.2.f Mesure des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Les mesures des rapports isotopiques en strontium ont été réalisées sur un spectromètre de masse de type Finnigan Mat 262 par Pierre Brunet à l'Université Paul Sabatier (Toulouse). Ainsi qu'à l'Université de Bretagne Occidentale et à l'Ifremer sur respectivement un spectromètre de masse de type Triton (Finnigan) et sur un VG Sector 354.

Les résidus secs contenant le Sr sont repris avec un mélange d'HCl 1N et d' H_3PO_4 0.02N et déposés sur des filaments en tungstène sur lesquels ont été préalablement évaporés 1 μl de Ta. Le Ta permet de réguler l'émission du Sr durant l'acquisition au spectromètre de masse.

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sont corrigés de la discrimination de masse par normalisation au rapport de référence $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.3752090$. Les interférences éventuelles du ^{87}Rb sur le ^{87}Sr sont corrigées en mesurant le ^{85}Rb . La précision sur les mesures durant cette étude était meilleure que ± 0.000012 (2σ) pour l'ensemble des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés et que ± 0.001 (2σ) pour les rapports $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'échantillons avec ajout de traceur. Pour s'assurer de la validité des résultats, les rapports isotopiques du standard NBS 987 sont mesurés en parallèle aux échantillons ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710252\pm 10$; $n=15$). De plus, un certain nombre de duplicata a été effectué et démontre une parfaite reproductibilité des mesures de l'ordre de 2 sur la cinquième décimale.

I.2.g Mesure des rapports isotopiques d'échantillons « spikés »

Les rapports isotopiques en $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$, $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ et $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ d'échantillons pour lesquels un traceur a été ajouté en vu de calculer les concentrations absolues en Rb, Sm et Nd des échantillons analysés ont été réalisés à l'ICPMS au service commun de l'ISTEEM à l'Université Montpellier II. Certains rapports $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont également été mesurés à l'ICPMS. La mesure des rapports $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nécessite une correction liée à la présence de krypton issu du gaz plasmagénique. Les deux isotopes du Sr subissent des interférences isobariques dues au ^{84}Kr et au ^{86}Kr . La correction est effectuée grâce à la mesure du ^{83}Kr et en considérant des abondances naturelles. Lors de la mesure des rapports isotopiques, du Rb, on mesure également le ^{88}Sr qui servira à corriger de la présence éventuelle de ^{87}Sr sur le ^{87}Rb . Les rapports isotopiques mesurés correspondent à 10 mesures d'une minute chacune effectuées avec une fréquence d'échantillonnage de 10 Hz, soit pour chaque mesure, une moyenne de 300 à 500 mesures. La précision obtenue sur l'ensemble des rapports mesurés est comprise entre ± 0.5 . et 1% (1σ RSD).

I.2.h Mesure des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

Les rapports isotopiques du Nd ont été mesurés au service commun National de Lyon (Ecole Normale Supérieure de Lyon) sur le MC-ICP-MS VG P54 selon le protocole de Luaïs et al. (1998). Lors de l'analyse des rapports isotopiques, des standards de type JMC 321 ont été passés tous les deux échantillons. Les valeurs des standards fournissent une moyenne de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511135 \pm 0.000015$ ($n=20$). L'ensemble des échantillons fournit des erreurs définies à 2σ de l'ordre de 1.10^{-5} .

I.2.i Calculs des âges isochrones

Les âges Rb/Sr et Sm/Nd ont été calculés en utilisant le programme Isoplot (Ludwig, 2001). Deux modèles de régression ont été utilisés au cours de notre étude, et sont décrits brièvement ici. Pour plus d'informations concernant le programme Isoplot, se référer au manuel d'utilisation disponible à l'adresse internet www.bgc.org/klprogrammenu.html.

Isoplot Model 1

Le modèle 1 de Isoplot est basé sur l'algorithme de York (1969) et considère que les erreurs données pour chaque point sont les seules causes de la dispersion des points autour d'une droite. Ce modèle est adapté pour des coefficients de probabilité d'alignement des points élevés, au moins supérieures à 15%. Lors du calcul des âges et de leurs erreurs par ce modèle, chaque point est pondéré par l'inverse de son erreur au carré.

Isoplot Model 3

Dans le modèle 3 de Isoplot, en plus de l'erreur analytique, une variation de distribution normale sur l'axe y d'origine inconnue est considérée pour expliquer la dispersion des points autour d'une droite de régression. La variation sur l'axe y en terme géologique peut correspondre à une variation des rapports isotopiques initiaux ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ dans notre cas) pour les différentes phases considérées dans le calcul.

I.3 Analyses des éléments en traces

Les concentrations en éléments en trace ont été mesurées sur l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometre Quadripole) de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

I.3.a Mise en solution des échantillons

Les lessivats sont simplement évaporés avant d'être analysés.

Les poudres de roches totales ou de minéraux séparés lessivés ou non lessivés, ainsi que les standards BEN (Basalte) et UBN (Serpentine) analysés conjointement, subissent une première étape de dissolution dans 1 cc d'HF et 0.5 cc d' HClO_4 concentré durant 48h à 180°C.

La solution est ensuite évaporée jusqu'à l'obtention d'une pâte.

Les échantillons sont attaqués une seconde fois avec 0.5 cc d'HF et 0.25 cc d' HClO_4 concentré durant 48h sur plaque chauffante à moins de 195°C.

Après évaporation partielle, les échantillons vont subir trois nouvelles étapes d'évaporation en HClO_4 afin d'éliminer au maximum l'HF qui peut lessiver les HFSE piégés dans le système d'introduction de l'ICP-MS :

1^{ère} évaporation : évaporation partielle de 0.25 cc d' HClO_4 à 150°C.

2^{ème} évaporation : évaporation partielle de 0.1 cc d' HClO_4 à 180°C.

3^{ème} évaporation : évaporation totale de 0.1 cc d' HClO_4 à 200°C.

Avant chaque évaporation, les échantillons sont remobilisés à chaud quelques minutes pour réhomogénéiser la solution.

I.3.b Dilution des échantillons

L'acquisition à l'ICP-MS se fait en mode liquide. Les échantillons sont donc préalablement mis en solution. Entre 0.1 et 1 cc d' HNO_3 (15N) suivant le poids de l'échantillon de départ et 1 cc d' H_2O^{**} sont ajoutés aux résidus secs pour les reprendre. La solution est placée sur plaque chauffante à 150°C jusqu'à ce qu'elle devienne limpide. Si des précipités se sont formés, les béchers sont mis aux ultrasons quelques minutes. Les échantillons sont ensuite dilués entre 2000 et 3000 fois dans une solution contenant de l' H_2O^{**} , du HNO_3 (15N) et une quantité connue d'Indium et de Bismuth (10 ppb dans la solution finale) qui jouent le rôle de standards de correction de biais internes. L'étape de dilution doit être faite avec grande précision (pesée des solutions à chaque étape intermédiaire) de façon à calculer avec le plus de justesse possible le facteur de dilution qui sera ensuite réinjecté dans les feuilles de calcul des concentrations.

I.3.c Acquisition des données

La procédure d'analyse comprend le passage d'un « blanc machine » qui teste la propreté de l'instrument, d'un « blanc chimie », de cinq solutions de calibration externe analysées à mi-parcours, des échantillons et des deux standards BEN et UBN. Les échantillons sont passés après les blancs et par ordre supposé d'abondance en débutant par le plus pauvre. L'appareil est nettoyé durant 3 minutes avec une solution d' HNO_3 à 5% entre chaque échantillon, le rinçage est prolongé si l'échantillon qui l'a précédé était particulièrement riche.

Valeurs de BEN en ppm	Valeurs de référence publiées dans Geo. News.	Valeurs moyennes sur 9 analyses réalisées au cours de cette étude	
Année	2000	Moyenne	Ecart type
Rb	47.0	47.3	2.2
Sr	1370	1388	43
Y	30	26.7	1.1
Zr	260.0	236.5	23.5
Nb	105.0	105.0	0.0
Cs	0.80	0.77	0.03
Ba	1025	1068	66
La	82.0	83.2	1.7
Ce	152.0	156.5	3.0
Pr	17.5	17.2	0.3
Nd	67.0	68.9	1.6
Sm	12.2	12.2	0.4
Eu	3.6	3.7	0.1
Gd	9.7	10.4	0.2
Tb	1.3	1.3	0.0
Dy	6.4	6.9	0.1
Ho	1.10	1.14	0.02
Er	2.5	2.7	0.1
Tm	0.34	0.33	0.01
Yb	1.80	1.82	0.04
Lu	0.24	0.27	0.01
Hf	5.60	5.66	0.46
Ta	5.70	5.71	0.01
Pb	4.0	4.1	0.1
Th	10.4	10.9	0.4
U	2.4	2.5	0.1

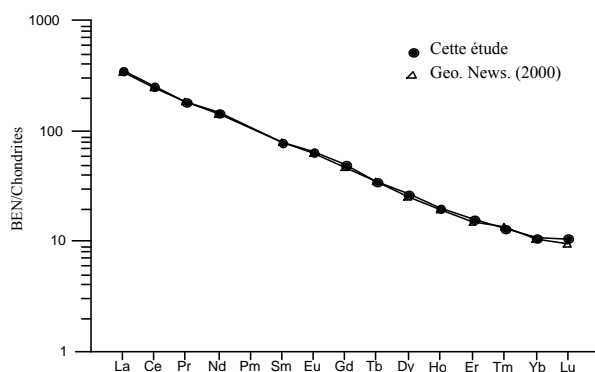
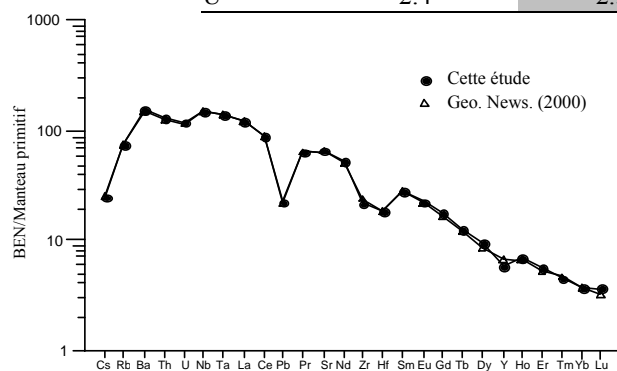


Figure A-5 : Valeurs moyennes obtenues sur 9 standards BEN (basalte) analysés à l'ICP-MS comparées aux valeurs de référence (Geostandard Newsletter, 2000). Un biais est à noter, comme pour UBN, sur la valeur du Lu mesuré au cours de notre étude.

I.3.d Calcul des concentrations

Tous les éléments, à l'exception du Nb et Ta, sont dosés par calibration externe. Des solutions de calibration sont préparées à partir de poudres de synthèse. Cinq solutions (A, A1, B, B1 et Pr) contenant toute la gamme des éléments à analyser et de concentration connues, sont ainsi élaborées. Leur analyse au cours de la procédure d'acquisition permet de calculer par régression linéaire des droites de calibration de type :

$$y = a_1x + a_0$$

où y est l'intensité d'un élément donné mesurée en coups/seconde (nc) et x sa concentration en ppb avant correction du facteur de dilution.

Le dosage de Nb et Ta se fait par méthode de calibration interne car le Nb et le Ta sont fortement instables en solution. La méthode est basée sur le dosage d'éléments ayant des propriétés d'ionisation proches de celles du Nb et Ta qui jouent le rôle de standards internes (Zr pour Nb et Hf sur Ta). Des droites de calibration faisant intervenir un facteur de correction lié à la différence de sensibilité de l'appareil entre les ions (RSF pour « relative sensibility factor »), sont calculées à partir de solutions standards.

$$\begin{aligned} {}^{93}\text{Nb}_{ppb} &= {}^{90}\text{Zr}_{ppb} * ({}^{93}\text{Nb}_{nc} / {}^{90}\text{Zr}_{nc}) * (93/90) * (\text{RSF}_{\text{Nb/Zr}}) \\ {}^{181}\text{Ta}_{ppb} &= {}^{178}\text{Hf}_{ppb} * ({}^{181}\text{Ta}_{nc} / {}^{178}\text{Hf}_{nc}) * (181/178) * (\text{RSF}_{\text{Ta/Hf}}) \end{aligned}$$

Indépendamment de ces calibrations, des standards internes (In et Bi concentrés à environ 10ppb) sont ajoutés aux échantillons et aux solutions de calibration afin de corriger la dérive de l'appareil et les effets de matrice.

Les concentrations calculées doivent ensuite être corrigées des interférences isobariques liées à la formation d'oxydes lors de l'ionisation (Tableau A-3). Les coefficients de correction des interférences sont calculés à partir des solutions de calibration externe.

Elément	Masse comptée	Isotope interférent	Oxyde de type (X ¹⁶ O) interférent	Hydroxyde de type (X ¹⁶ O ¹ H) interférent	Oxyde de type (X ¹⁸ O) interférent	Autres interférences
Kr	83	-	-	-	-	-
Rb	85	-	-	-	-	³⁷ Cl ¹⁶ O ₃
Sr	86	⁸⁶ Kr*	-	-	-	-
Y	89	-	-	-	-	-
Zr	90	-	-	-	-	-
Nb	93	-	-	-	-	-
Cs	133	-	-	-	-	-
Ba	137	-	-	-	-	-
La	139	-	-	-	-	-
Ce	140	-	-	-	-	-
Pr	141	-	-	-	-	-
Nd	146	-	¹³⁰ Ba	-	-	-
Sm	149	-	¹³³ Cs	¹³² Ba	-	-
Eu	151	-	¹³⁵ Ba	¹³⁴ Ba	¹³³ Cs	-
Gd	157	-	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁰ Ce	¹³⁹ La	-
Tb	159	-	¹⁴³ Nd	¹⁴² Ce - ¹⁴² Nd	¹⁴¹ Pr	-
Dy	163	-	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁵ Nd	-
Ho	165	-	¹⁴⁹ Sm	¹⁴⁸ Sm - ¹⁴⁸ Nd	¹⁴⁷ Sm	-
Er	167	-	¹⁵¹ Eu	¹⁵⁰ Nd - ¹⁵⁰ Sm	¹⁴⁹ Sm	-
Tm	169	-	¹⁵³ Eu	¹⁵² Sm - ¹⁵² Nd	¹⁵¹ Eu	-
Yb	174	¹⁷⁴ Hf	¹⁵⁸ Gd - ¹⁵⁸ Dy	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁶ Gd - ¹⁵⁶ Dy	-
Lu	175	-	¹⁵⁹ Tb	¹⁵⁸ Gd - ¹⁵⁸ Dy	¹⁵⁷ Gd	-
Hf	178	-	¹⁶² Dy - ¹⁶² Er	¹⁶¹ Dy	¹⁶⁰ Gd - ¹⁶⁰ Dy	-
Ta	181	-	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁴ Dy - ¹⁶⁴ Er	¹⁶³ Dy	-
Pb	208	-	-	-	-	-
Th	232	-	-	-	-	-
U	238	-	-	-	-	-

Tableau A-3 : Liste des interférences prises en compte dans les corrections. * Le Kr est considéré comme provenant intégralement du gaz ionisant (argon).

I.3.e Validité des résultats

La limite de détection de l'appareil (LOD) peut être appréciée par la relation :

$$LOD = 3\sigma$$

où σ est l'écart type calculé pour dix passages d'un « blanc machine ». Les LOD obtenus en 2003 sont de l'ordre du ppt (Tableau A-4) c'est à dire au moins 100 fois inférieurs aux concentrations les plus faibles calculées pour nos échantillons.

Elément	Rb	Sr	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
LOD en ppt	0.99	1.13	1.51	0.39	0.4	1.22	0.44	0.2	0.15	0.83	0.96	0.28	0.63
Elément	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	
LOD en ppt	0.12	0.54	0.09	0.72	0.21	0.48	0.21	0.47	0.19	1.94	0.16	0.17	

Tableau A-4 : Limites de détection de l'ICP-MS de l'ISTEEM (Université Montpellier II) obtenues en 2003.

Valeurs en ppb	Valeurs moyennes des blancs d'attaque sur 9 analyses		Valeurs moyennes des blancs de lessivage sur 8 analyses	
Eléments	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Rb	0.3	0.2	0.04	0.04
Sr	2	1	0.5	0.5
Y	0.04	0.01	0.01	0.02
Zr	0.4	0.3	0.1	0.1
Nb	0.07	0.02	0.03	0.04
Cs	0.05	0.02	0.003	0.004
Ba	3	1	0.4	0.4
La	0.9	0.9	0.1	0.1
Ce	0.3	0.4	0.1	0.1
Pr	0.03	0.05	0.02	0.02
Nd	0.2	0.1	0.03	0.05
Sm	0.01	0.01	0.006	0.003
Eu	0.004	0.006	0.002	0.002
Gd	0.01	0.02	0.004	0.003
Tb	0.001	0.002	0.001	0.001
Dy	0.06	0.02	0.003	0.004
Ho	0.002	0.002	0.001	0.001
Er	0.01	0.01	0.005	0.005
Tm	0.001	0.002	0.001	0.001
Yb	0.01	0.01	0.003	0.003
Lu	0.001	0.002	0.001	0.001
Hf	0.01	0.01	0.004	0.002
Ta	0.05	0.09	0.2	0.3
Pb	3	2	0.3	0.3
Th	0.02	0.01	0.002	0.002
U	0.01	0.01	0.001	0.001

Tableau A-5 : Teneurs en éléments en trace dans les blancs de chimie des analyses à l'ICP-MS.

Les « blancs chimie » nous permettent d'estimer l'importance des contaminations apportées par les acides et le matériel utilisé. Les blancs d'attaque en HClO_4 ont été dissociés des blancs de lessivats (Tableau A-5). Les blancs d'attaque sont inférieurs au ppb sauf pour le Sr, Ba et Pb qui sont de l'ordre de quelques ppb. Cependant ces blancs restent négligeables devant la concentration en ces éléments de nos échantillons.

Les résultats obtenus sur les standards BEN et UBN sont comparés aux valeurs de référence publiées dans la littérature (Figures A-5 et 6). Ces résultats montrent tout d'abord une très bonne reproductibilité dans les mesures. De plus les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles publiées, et par conséquent valident les résultats obtenus sur nos échantillons. Seul un biais est à noter pour l'analyse du lutétium et du dysprosium qui semblent légèrement surestimés dans nos mesures par les deux standards. Les données obtenues en lutétium et dysprosium seront donc considérées avec précaution. De la même façon, un certain nombre d'échantillons de phengites ont été dupliqués à une durée de un an d'intervalle afin de renforcer la validité des données obtenues. Les comparaisons entre les concentrations mesurées dans des fractions lessivées de phengites sont présentées dans la figure A-7. Pour les terres rares légères et moyennes, les valeurs sont très reproductibles. La reproductibilité sur les terres rares lourdes est de moins bonne qualité, ce qui peut être expliqué par le fait qu'elles sont présentes en très faible concentration dans les micas étudiés (de l'ordre du ppb) et que par conséquent l'erreur sur la mesure est plus importante. Globalement les différences observées lors de l'analyse des terres rares sont attribuées surtout à l'inhomogénéité des poudres (par exemple la différence importante en thulium pour l'échantillon NOK10d 4+c). Par contre on note des différences importantes au niveau des concentrations en tantale et uranium. Pour le tantale, ces différences peuvent être attribuées au fait que cet élément reste piégé sur les surfaces du cathéter correspondant au circuit d'introduction de l'échantillon en solution dans l'ICP-MS et ainsi va être facilement lessivé d'une analyse à l'autre. Etant donné que les concentrations en tantale sont très faibles dans les micas analysés (de l'ordre de 50ppb), même une faible contamination par du tantale extérieur aura une influence sur nos mesures. Les problèmes rencontrés sur l'uranium sont vraisemblablement liés à sa très faible concentration dans les micas étudiés (de l'ordre ou inférieur au ppb). Finalement les données obtenues pour ces deux éléments n'ont pas été prises en considération dans la discussion des résultats et les données obtenues sur les terres rares lourdes ont été considérées avec précaution.

Les erreurs sur les mesures sont considérées de l'ordre de 3 à 5% (RSD%).

Valeurs de UBN en ppm	Valeurs de référence de UBN publiées dans Geo. News.			Valeurs obtenues par M. Benoit sur l'ICP-MS de Toulouse	Valeurs moyennes obtenues sur 9 analyses au cours de cette étude	
Année de publication	1994	1995	2000	1997	Moyenne	Ecart type
Rb	6.0	4 ± 2	4.0	3.3	3.1	0.2
Sr	10	9 ± 1.85	7.49	8.07	7.50	0.2
Y	2.5	2.5 ± 0.2	2.5	2.43	2.4	0.1
Zr	8.0	4 ± 1	4.0	3.3	3.4	0.6
Nb	0.050	0.050	0.050	0.056	0.066	0.006
Cs	10.0	10 ± 0.9	10.0	11.1	11.6	0.3
Ba	30.0	27 ± 3	27.0	25.4	27.9	0.9
La	0.500	0.35 ± 0.07	0.350	0.332	0.346	0.018
Ce	1.00	0.8 ± 0.1	0.80	0.81	0.81	0.02
Pr	0.120	0.12 ± 0.01	0.120	0.122	0.117	0.003
Nd	0.60	0.6 ± 0.04	0.60	0.63	0.63	0.02
Sm	0.20	0.2 ± 0.01	0.20	0.20	0.22	0.01
Eu	0.080	0.08 ± 0.01	0.080	0.076	0.082	0.003
Gd	0.30	0.3 ± 0.03	0.30	0.32	0.34	0.01
Tb	0.060	0.06 ± 0.01	0.060	0.062	0.063	0.002
Dy	0.38	0.38 ± 0.03	0.38	0.43	0.46	0.01
Ho	0.09	0.09 ± 0.01	0.09	0.10	0.10	0.00
Er	0.28	0.28 ± 0.02	0.28	0.3	0.30	0.01
Tm	0.045	0.045 ± 0.01	0.045	0.044	0.045	0.001
Yb	0.25	0.28 ± 0.02	0.28	0.3	0.30	0.01
Lu	0.04	0.045 ± 0.01	0.045	0.046	0.051	0.002
Hf	0.10	0.10	0.10	0.12	0.13	0.01
Ta	0.020		0.020		0.024	0.006
Pb	18.0	13 ± 3	13.0	13.0	13.7	0.9
Th	2.000	0.070	0.070	0.060	0.075	0.016
U	0.100	0.070	0.070	0.060	0.053	0.004

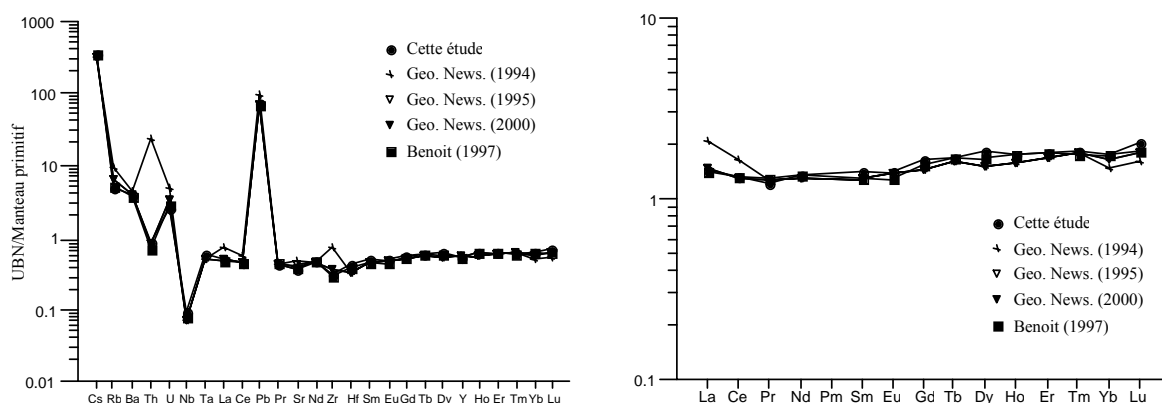


Figure A-6 : Valeurs moyennes sur 9 analyses du standard UBN (serpentinite) mesurées sur l'ICP-MS de l'ISTEEM (Université Montpellier II), comparées aux valeurs de référence (Geostandard Newsletter, 1994, 1995 et 2000) et aux valeurs obtenues par M.Benoit au cours de sa thèse sur l'ICP-MS de Toulouse. Un biais est à noter sur les valeurs obtenues au cours de notre étude pour le dysprosium et le lutétium.

Fractions de phengites de l'échantillon NOK10d lessivées en HCl 2.5N

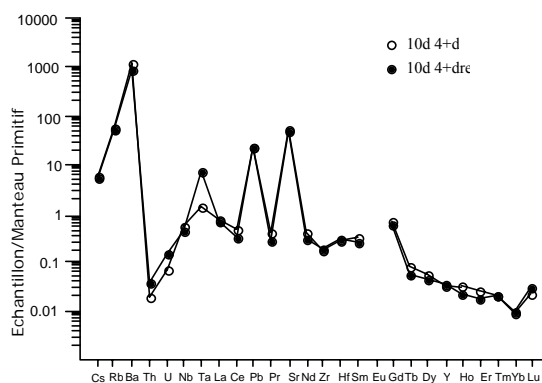
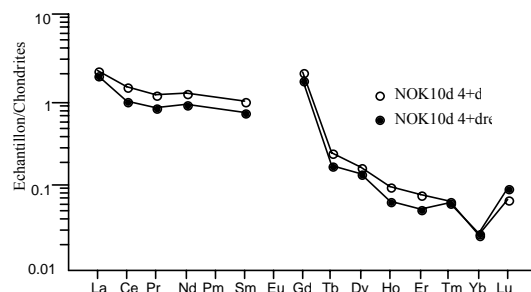
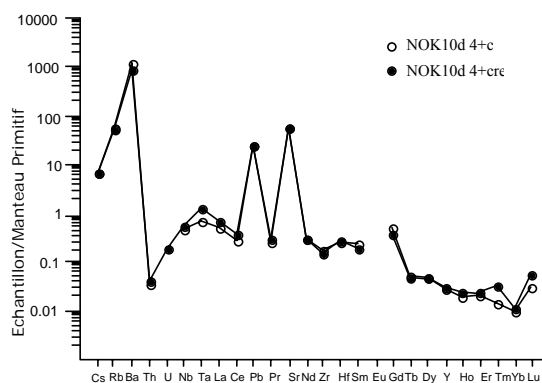
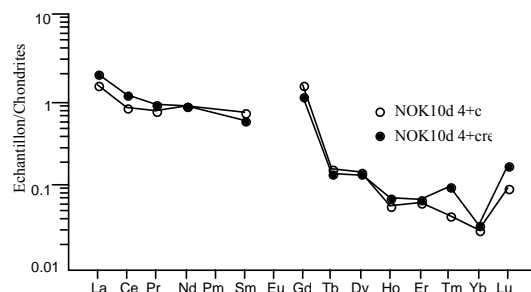
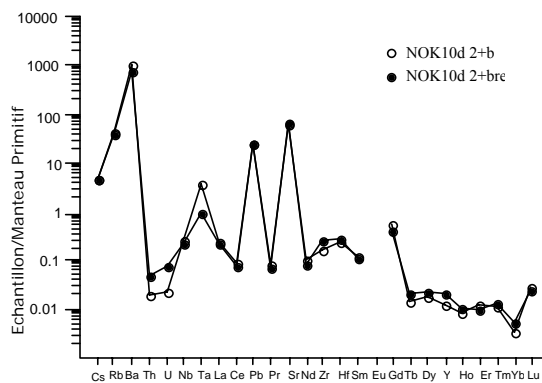
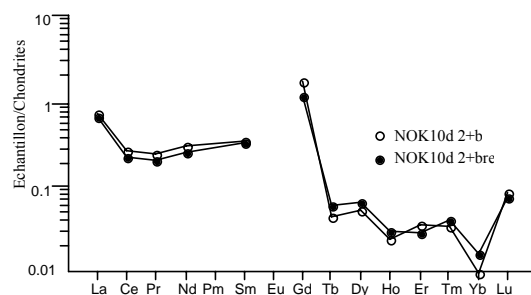
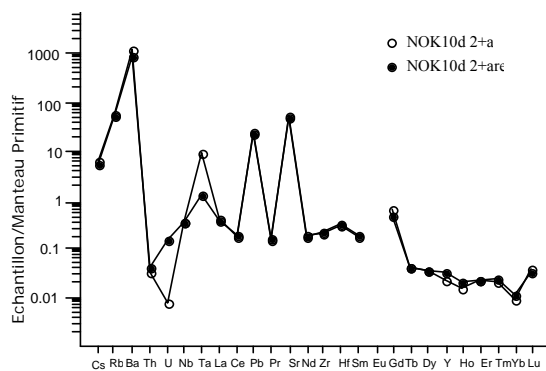
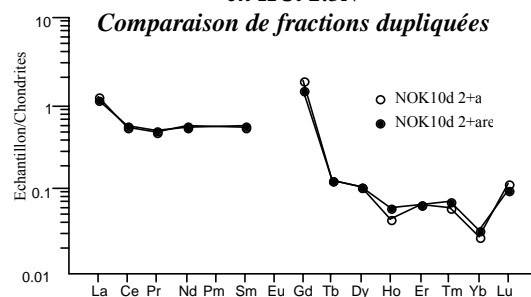


Figure A-7 : Comparaisons entre des données obtenues à l'ICP-MS de l'ISTEEM (Université Montpellier II) à un an d'intervalle sur des mêmes fractions de phengites. Pour les terres rares légères et moyennes, les données sont très reproductibles. La reproductibilité sur les terres rares lourdes est de moins bonne qualité, ce qui peut être expliqué par le fait qu'elles sont présentes en très faible concentration dans les phengites analysées, par conséquent l'erreur sur la mesure est plus importante. Globalement les différences au niveau des terres rares sont attribuées surtout à l'inhomogénéité des poudres (par exemple la différence importante en Tm pour l'échantillon NOK10d 4+c). Par contre on note des différences importantes au niveau des concentrations en Ta et U. Les données en Ta et U ne sont donc pas prises en considération dans la discussion des résultats.

1.4 Mesure des éléments majeurs

Les analyses d'éléments majeurs ont été réalisées par Philippe Monjoie et Jean-claude Lavanchy à l'aide d'un spectromètre de type Philips PW 2400XRF au Centre d'Analyse Minéral de l'Université de Lausanne en Suisse. La précision des pourcentages d'oxydes déterminés est de l'ordre de 1%. La justesse et reproductibilité des mesures sont atteintes grâce à l'analyse de standards de roche de nature diverse qui sont le BHVO-1 (standard de roches basiques), STM (syénite), AGV (andésite) et VH1 (granodiorite).

1.5 Mesures des $\delta^{18}O$

1.5.a Préparation des échantillons

Les fractions de minéraux sont broyées finement dans un mortier en carbure de tungstène. La ligne d'extraction comporte 10 tubes pouvant chacun recevoir un échantillon. Une série d'analyse est composée de 4 standards, et de 3 échantillons, chaque échantillon étant doublé pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Entre 4 et 8 mg de poudre sont pesés et placés dans un petit portoir en acier.

Les portoirs sont ensuite placés sous une hôte à atmosphère sèche pour transférer les échantillons dans les tubes en nickel utilisés pour l'attaque. L'humidité de l'atmosphère est régulée par du P_2O_5 contenu dans des boîtes de pétri.

Les tubes sont ensuite fixés sur la ligne de séparation. Après avoir purifié l'ensemble de la ligne et vidé l'air contenu dans les tubes, les tubes sont chauffés à 150°C pendant 4h. Cette étape consiste à purifier les échantillons des pollutions atmosphériques de surface.

1.5.b Extraction de l'oxygène

Les tubes sont ensuite isolés du reste de la ligne qui est toujours sous vide. Une pression de BrF_5 est envoyée dans chacun des tubes pour attaquer les échantillons. La réaction entre le gaz BrF_5 et les silicates permet de libérer l'oxygène du réseau cristallin. Cette réaction se fait à chaud à 590°C pendant une nuit. Après l'attaque, les tubes contiennent un résidu solide composé de NiF_2 (lié à l'attaque des tubes), SiF_4 , MgF_2 , FeF , CaF_2 etc... et un gaz

formé d'un mélange de BrF_5 en excès, Br_2 , BrF_3 , et O_2 . Le BrF_5 en excès est alors piégé dans les tubes en les plaçant dans de l'azote liquide. L'extraction de l'oxygène s'effectue individuellement pour un tube après l'autre. Un premier tube est ouvert, libérant l' O_2 et des impuretés. Le gaz est dirigé vers un piège contenant des zéolites à température variable. Le gaz est piégé pour une température de -196°C . Quand tout le gaz est condensé dans le piège, le piège est chauffé jusqu'à -140°C température à laquelle seul l' O_2 est libéré. L' O_2 est alors transféré vers une pompe à mercure permettant de mesurer la pression de gaz extraite. Cette mesure permet d'estimer le rendement de l'attaque. L'oxygène est finalement conditionné dans un tube en verre fermé par une vanne. Ce tube s'adapte directement au spectromètre de masse pour les mesures.

I.5.c Mesure des $\delta^{18}\text{O}$

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse à source gazeuse de type FINNIGAN DeltaE.

Le principe de la mesure est d'analyser en parallèle un gaz standard et l'échantillon. Les deux gaz sont dilatés dans des réservoirs à volume variable permettant d'ajuster le signal. L'intensité du signal sur la masse 32 émis par le standard est alignée sur l'intensité du signal émis par l'échantillon. Les intensités sur les masses 32, 33 et 34 sont mesurées alternativement pour le standard et l'échantillon durant un cycle de 20 mesures.

L'erreur sur les $\delta^{18}\text{O}$ mesurés est calculée en fonction de la reproductibilité entre plusieurs passages d'un même échantillon. Les standards attaqués avec les échantillons permettent de vérifier que l'extraction de l' O_2 a été correcte et que le spectromètre de masse est opérationnel.

I.6 Analyses diffraction X

I.6.a Préparation des échantillons

Les fractions de micas à analyser sont broyées le plus finement possible dans un mortier en agate. La poudre est ensuite introduite et bien tassée dans un capillaire en verre de 1 mm de diamètre.

I.6.b Principe de la mesure

Les rayons X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractés par les atomes. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome.

Le degré de diffraction (angle 2θ) dépend de l'énergie du rayonnement incident (longueur d'onde λ) et de la distribution atomique (distance inter réticulaire d). Un faisceau de rayons X incident ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg, tel que :

$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda$ où n est la période de la raie.

Cette relation permet d'extraire les paramètres de maille du spectre de diffraction du minéral analysé. Le spectre de diffraction est obtenu par interaction entre les faisceaux de rayon X réfléchis par les familles de plan et un détecteur (film photographique par exemple). Les rayons X étant diffractés selon un cône d'angle 2θ , l'image résultant de cette interaction est donc une succession d'anneaux de diamètres de plus en plus grands quand on passe aux ordres supérieurs ($n=1, 2, 3$ etc..).

Les mesures effectuées au cours de cette étude ont été faites par Philippe Dieudonné pour le Service Commun de Diffraction des Rayon X de l'Université Montpellier II sur un montage « Osmic »-détecteur 2D. Ce montage est composé d'un générateur de rayon X par anode tournante (longueur d'onde du faisceau incident de 1.5418\AA), d'un système Osmic de focalisation du faisceau (largeur du faisceau inférieure à 0.5 mm), d'un porte échantillon où sont fixés les capillaires en verre contenant les poudres à analyser, d'un support de *beam stop* en plomb qui permet de stopper le faisceau direct, et d'un détecteur 2D de dimension $300 \times 300\text{ mm}$ sur lequel sont révélés les anneaux de diffraction. Ce montage permet de mesurer des angles de diffraction 2θ entre 0.28° et 50° .

I.6.c Traitement des données

Les images des anneaux de diffraction sont traitées par un logiciel informatique qui convertit les raies en signal d'intensité (I). L'intensité pour un angle 2θ donné étant d'autant plus grande que la raie est sombre. Cette intensité est représentative de l'importance de la famille de plan dans le réseau cristallin. L'intensité relative des raies d'un spectre à l'autre ne peut être comparée que si une calibration préalable a été effectuée, ce qui n'a pas été le cas lors de nos mesures. Par conséquent seule la position des raies sera

considérée. Le logiciel permet également de soustraire un bruit de fond au spectre obtenu, donnant l'intensité résiduelle.

Les spectres obtenus ont été traité grâce au logiciel Fullprof par Philippe Dieudonné pour extraire les paramètres de maille.

II Méthodes d'analyse in-situ

II.1 LA-ICP-MS

II.1.a Principe de l'appareil

Des analyses « in situ » des éléments en trace ont été réalisées sur le LA-ICP-MS de l'ISTEEM (Service commun de l'Université Montpellier II). Un laser de type ArF Excimer 193 nm à gaz pulsé dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau A-6, est couplé à un ICP-MS quadripôle VG Plasma Quad II. Le principe de ce dispositif est de vaporiser les atomes et molécules d'un échantillon par interaction avec un faisceau photonique généré par excitation d'atome au sein du laser. L'aérosol produit est ensuite dirigé vers l'ICP-MS via un gaz de transport inerte (argon -hélium) pour quantifier le signal. Ce mode d'analyse étant fortement destructif (l'échantillon est creusé par le faisceau laser), il est intéressant d'avoir un contrôle visuel de l'échantillon au cours de l'ablation pour ajuster les paramètres analytiques. Le contrôle de l'ablation se fait à l'aide d'une caméra associée à un microscope optique focalisée sur l'échantillon placé dans une cellule d'ablation. La taille du faisceau est réglée en fonction du signal émis, plus ce signal est grand plus le faisceau peut être réduit. De même la fréquence du pulse, c'est à dire le nombre d'impacts par seconde, est ajustée suivant la réponse de l'échantillon à l'impact (un pulse trop rapide peut avoir pour effet de faire sauter les grains analysés) et de son épaisseur (plus la fréquence est grande plus le cratère d'ablation sera profond).

Type de laser	ArF Excrimer à gaz pulsé
Longueur d'onde	193 nm
Puissance du faisceau	200 mJ
Energie maximale du faisceau à l'impact	30J/cm ²
Largeur des spots	5, 15, 26, 51, 77, 102, 121 et 160 µm
Fréquence	1 à 10Hz
Gaz de transport	Argon - Hélium
ICP-MS couplé	VG Plasma Quad II

Tableau A-6 : Caractéristiques du LA-ICP-MS de L'ISTEEM (Université Montpellier II).

II.1.b Préparation des échantillons

Deux types d'analyses peuvent être faites grâce à ce dispositif : l'étude de minéraux séparés et l'étude « in situ » de minéraux au sein d'une section de roche.

Dans le cas de l'étude de minéraux séparés, les grains sélectionnés sont inclus avec des standards (NIST 610) dans une résine de type Epoxy. Le plot obtenu est poli de façon à exposer le maximum de surface de chaque grain.

Les analyses « in situ » de minéraux nécessitent l'élaboration de lames épaisses polies de 150 µm. Les lames au format standard sont recoupées en sections de 1 cm de côté à la scie diamantée. Ces sections de lames sont placées sur un porte-lame en Epoxy dans lequel sont inclus des standards. Ce dispositif permet l'analyse dans les mêmes conditions analytiques des minéraux et des standards.

II.1.c Procédure analytique

La procédure d'acquisition comprend l'analyse dans l'ordre de : un blanc, un standard, un blanc, cinq échantillons, un blanc, un standard et un blanc. La mesure est effectuée en mode « peak jumping » qui donne le nombre de coups par secondes sur une masse donnée, par séries de trois runs de 20 s, chaque masse étant comptée au moins trente fois au cours d'un run. Pour l'acquisition de nos données, nous avons utilisé une fréquence de pulse de 5Hz et des tailles de spot entre 51 et 102 µm.

II.1.d Résultats

Les standards analysés conjointement aux échantillons servent de calibration externe. Les données obtenues sur ces standards servent à établir des droites de calibration permettant de convertir le signal perçu en coups/seconde à l'ICP-MS en ppm de la même façon qu'en mode liquide (cf. § I.3.d). Un standard interne doit également être utilisé pour corriger les effets de matrice liés notamment aux propriétés d'absorption des minéraux étudiés. Dans le cas des phengites transparentes et incolores, ces effets se sont révélés très importants. Le standard interne considéré est la silice. La concentration en Si obtenue par analyse au LA-ICP-MS est comparée à celle mesurée préalablement à la sonde électronique sur les mêmes minéraux. Cette comparaison permet de calculer un facteur de correction qui sera appliqué à tous les éléments analysés. Ce type de correction s'est avéré très satisfaisant car les concentrations mesurées de cette façon sont tout à fait comparables à celles mesurées à l'ICP-MS en mode liquide sur les mêmes minéraux à la marge d'erreur près de $\pm 5\%$ (RSD).

Le principe de l'appareillage utilisé lors des mesures étant basée sur l'ablation en profondeur des minéraux, il existe un risque de traverser les minéraux analysés au cours de l'ablation ou encore d'analyser une inclusion en profondeur qui n'aurait pas été détectée en surface lors du choix de l'aire d'ablation. C'est pourquoi nous avons contrôlé les signaux émis sur les éléments pour chaque run et ensuite éliminé les runs qui n'étaient pas représentatifs du minéral analysé.

II.2 Argon

II.2.a Préparation des échantillons

Les grains sélectionnés sous loupe binoculaire pour les mesures, ainsi que des sections polies de roches, sont nettoyés une première fois pendant 1 heure aux ultrasons dans un bain d'acétone, suivi d'un bain d'éthanol et finalement d'un bain d'H₂O*** dans les mêmes conditions.

Les grains sont ensuite conditionnés dans des feuilles d'aluminium ultrapure, numérotées et envoyés pour être irradiés 48h au réacteur nucléaire McMaster (Canada) avec des standards MMHb (Hornblende) datés à 520.4 ± 1.7 Ma (Samson & Alexander, 1987).

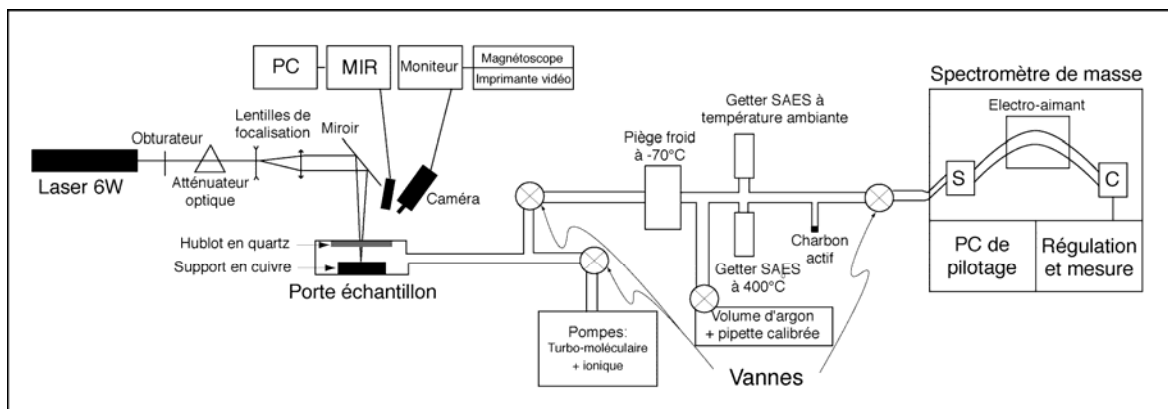


Figure A-8 : Schéma de la ligne d'extraction, de purification et d'analyse de l'argon

II.2.b Mesures

Les mesures des rapports isotopiques de l'argon ont été effectuées sur une ligne comprenant un système de dégazage des échantillons, une ligne de séparation de l'argon et un spectromètre de masse à source gazeuse Mass Analyser Products Ltd. MAP 215-50 (Figure A-8). Le système de dégazage consiste en un laser à argon ionisé Lexel 3500 d'une puissance de 6W, dont les paramètres analytiques (intensité du rayonnement, largeur du faisceau, temps d'exposition des échantillons au rayonnement laser, mode pulse ou rayonnement continu) peuvent être modifiés en fonction du type d'analyse effectué :

- analyses par paliers de température (intensité variable, faisceau large, rayonnement continu),
- analyses par fusion ponctuelle sur grain séparé ou « in situ » sur section polie (faisceau étroit, rayonnement pulsé),
- analyses par fusion totale d'un grain (intensité maximale, faisceau étroit, rayonnement continu).

Les échantillons avec les standards sont placés dans un porte échantillon en cuivre recouvert d'un hublot en quartz permettant d'avoir un contrôle visuel sur l'emplacement des échantillons tout en étant transparent au rayonnement laser. Une caméra connectée à un téléviseur permet de positionner avec précision le faisceau laser sur les points à analyser et d'avoir un contrôle visuel sur le dégazage des échantillons. Le gaz extrait des échantillons, est ensuite dirigé vers la ligne de séparation des gaz. Cette ligne contient un piège à froid, deux getters SAES AP10-GP à 400°C et température ambiante, et un charbon actif. Pour la séparation des gaz, le gaz est tout d'abord détendu dans l'ensemble de la ligne durant 3 min (temps de dégazage compris de environ 30s), ensuite la section de la ligne contenant le

charbon actif est plongée deux minutes dans l'azote liquide afin de piéger l'argon. Les autres gaz sont alors extraits de la ligne par pompage pendant une minute. La ligne est ensuite isolée du système de pompage, et l'argon est libéré en réchauffant manuellement le piège contenant les charbons actifs. L'argon est alors dirigé vers le spectromètre de masse pour effectuer les mesures des rapports isotopiques après avoir isolé le spectromètre du système de pompage qui maintient un vide de moins de 10^{-9} atm dans l'enceinte du spectromètre. L'acquisition des mesures est faite durant 15 min par 8 cycles de comptage sur un multiplicateur d'électrons. Les mesures au spectromètre de masse sont traitées automatiquement par un logiciel qui permet d'acquérir des données par « peak switching » entre les masses 36 et 40 de l'argon (mesure du signal sur chaque masse en mev), et de traiter ces données par régression linéaire en extrapolant les valeurs pour chaque masse à l'origine des temps. Après chaque analyse, le spectromètre de masse est remis sous pompage au moins 20 min avant de recommencer une nouvelle analyse, la ligne de purification des gaz est maintenue sous ultra-vide en dehors de l'étape de séparation de l'argon d'une durée de 6 min.

II.2.c Traitement des données

Lors de l'acquisition des données, un blanc machine est effectué toutes les deux ou trois analyses afin d'effectuer les corrections de blancs sur les valeurs mesurées. Ces blancs sont typiquement de l'ordre de 10 à 15 mev lors de nos mesures pour des signaux entre 200 et 3000 mev sur la masse 40 de l'argon. Les mesures corrigées des blancs ainsi que les valeurs du standard et le nombre de jours écoulés entre l'irradiation et les mesures sont ensuite compilées dans un ordinateur pour être traitées par un logiciel informatique similaire à celui de l'USGS de Haugerud et Kunk (1988). Ce logiciel effectue les corrections de discrimination de masse, de flux, d'interférences de masses induites lors de l'irradiation, et la décroissance radioactive des isotopes ^{37}Ar et ^{39}Ar (les équations relatives à ces corrections sont décrites dans le Chap. 1, §III.1.b). Les erreurs sur les âges sont calculées d'après la méthode de McDougall et Harrison (1988) et sont données à 1σ . Pour l'ensemble de nos mesures, les erreurs calculées sur les âges plateaux sont inférieures à 1%, mais peuvent atteindre presque 4% en in situ.

II.3 Sonde électronique

Les analyses des compositions minérales ont été réalisées à l'Université Montpellier II sur la sonde électronique CAMECA SX100. Les mesures ont été effectuées avec une intensité du faisceau de 10nA et une accélération de 20kV. Des standards synthétiques et naturels sont utilisés pour les calibrations (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , albite, orthose, forsterite, wollastonite et rhodonite). Le Fe^{3+} dans les grenats, omphacites, amphiboles et épidotes a été calculé après normalisation à 12 oxygènes et 8 cations, 6 oxygènes et 4 cations (Cawthorn & Collerson, 1974), 23 oxygènes et 13 cations (Leake et al., 1997), et 12.5 oxygènes et 8 cations ($\text{Fe}_{\text{total}}=\text{Fe}^{3+}$), respectivement.

Annexe 2 :

Liste des abréviations utilisées pour les minéraux

Ab : albite
Alm : almandin
Aln : allanite
Amp : amphibole
An : anorthite
Ap : apatite
Bt : biotite
Ca-am : amphibole calcique
Cpx : clinopyroxène
Crn : corindon
Czo : clinozoisite
Di : diopside
Dol : dolomite
Ep : épidote
F(Na-K) : feldspath sodi-potassique
Grs : grossulaire
Grt : grenat
Hb : hornblende
Hyp : hypersthène
Ky : disthène
Ms : muscovite
Omp : omphacite
Opx : orthopyroxène
Pg : paragonite
Ph : phengite
Phl : phlogopite
Pl : plagioclase
Prp : pyrope
Qtz : quartz
Rt : rutile
Spl : spinelle
Sy : symplectite
Tnt : sphène

A*nnexe 3 :*
Tableaux de données du
chapitre 3

	NOK10a	NOK10d
SiO ₂	48,71	50,97
Al ₂ O ₃	22,42	16,76
Fe ₂ O ₃	7,36	11,67
MnO	0,07	0,18
MgO	4,63	4,76
CaO	11,77	9,74
Na ₂ O	3,18	3,05
K ₂ O	0,61	1,94
TiO ₂	0,24	0,60
P ₂ O ₅	0,54	0,03
Sr	0,10	0,10

Tableau III-1 : Concentrations en éléments majeurs données en pourcentage d'oxydes pour les échantillons NOK10a et NOK10d.

Localisation	Épidote											
	profil											
	coronite clinozoïsite	coronite clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite	foliation clinozoïsite
SiO ₂	39,10	37,90	38,51	38,65	39,33	39,39	39,42	39,16	39,36	39,43	39,50	39,06
TiO ₂	0,17	0,26	0,06	0,03	0,02	0,08	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,04
Al ₂ O ₃	30,42	29,80	32,82	32,42	32,89	33,20	32,86	32,68	32,80	32,79	32,79	32,37
Cr ₂ O ₃					0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02
Fe ₂ O ₃	2,84	5,27	1,80	2,30	1,86	1,74	1,58	1,98	1,99	1,95	1,82	2,16
MgO	0,76	0,20	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00
FeO												
Mn ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,05	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02
CaO	24,26	24,53	24,57	24,26	21,37	21,43	21,18	21,07	21,50	21,50	21,03	21,10
BaO	0,00	0,00	0,01	0,01								
Na ₂ O	0,32	0,00	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Total	97,88	97,97	97,83	97,83	95,53	95,91	95,19	95,02	95,77	95,77	95,26	94,79
cations pour 12.5 oxygènes												
Si	3,00	2,93	2,94	2,96	3,04	3,03	3,05	3,04	3,03	3,04	3,05	3,04
Ti	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	2,75	2,72	2,96	2,92	2,99	3,01	3,00	2,99	2,98	2,98	2,99	2,97
Cr					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,16	0,31	0,10	0,13	0,11	0,10	0,09	0,12	0,12	0,11	0,11	0,13
Mn ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,09	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	2,00	2,04	2,01	1,99	1,77	1,77	1,76	1,75	1,78	1,78	1,74	1,76
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00								
Na	0,05	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Total	9,06	9,04	9,03	9,02	8,91	8,91	8,90	8,91	8,92	8,91	8,90	8,91
X _{czo}	0,82	0,70	0,90	0,87	0,91	0,91	0,91	0,89	0,89	0,90	0,90	0,88
X _{ep}	0,18	0,30	0,10	0,13	0,09	0,09	0,08	0,10	0,11	0,10	0,10	0,12

Tableau III-2 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des épidotes de l'échantillon NOK10a.

grenat													
profil a													
	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat II almandin	grenat II almandin
SiO ₂	40,64	40,55	40,62	40,34	40,65	40,41	40,78	40,53	40,70	40,73	40,67	39,37	40,20
TiO ₂	0,25	0,26	0,24	0,22	0,25	0,24	0,23	0,24	0,25	0,23	0,22	0,15	0,06
Al ₂ O ₃	23,36	23,12	23,21	23,22	23,14	23,19	23,11	23,02	23,33	23,15	23,02	22,56	23,96
Cr ₂ O ₃	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	13,34	13,31	13,21	13,25	13,36	13,42	13,33	13,40	13,33	13,52	13,43	8,49	7,04
FeO	14,79	14,96	14,84	14,77	14,66	14,63	14,62	14,57	14,80	14,80	14,72	21,34	21,78
MnO	0,23	0,26	0,28	0,23	0,20	0,21	0,24	0,22	0,25	0,22	0,22	0,78	0,79
CaO	7,34	7,29	7,58	7,32	7,40	7,48	7,61	7,58	7,59	7,46	7,58	7,57	7,57
Na ₂ O	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00	0,03	0,04
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,57
Total	99,99	99,78	100,00	99,38	99,68	99,82	99,94	99,59	100,27	100,14	99,86	100,29	102,02
Cations pour 12 oxygènes													
Si	2,99	2,99	2,99	2,98	3,00	2,98	3,00	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	3,00
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Al	2,02	2,01	2,01	2,02	2,01	2,01	2,00	2,00	2,02	2,00	2,00	2,02	2,11
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,46	1,46	1,45	1,46	1,47	1,47	1,46	1,47	1,46	1,48	1,47	0,96	0,78
Fe ²⁺	0,91	0,92	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,90	0,91	0,91	0,91	1,35	1,36
Mn	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,05
Ca	0,58	0,58	0,60	0,58	0,58	0,59	0,60	0,60	0,60	0,59	0,60	0,62	0,61
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Total	7,99	7,99	7,99	7,99	7,99	8,00	7,99	8,00	7,99	8,00	8,00	8,00	7,97
XFe	0,38	0,39	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,59	0,64
Xalm	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,45	0,49
Xpyr	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,50	0,49	0,32	0,28
Xgro	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,22
Xspe	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02

Tableau III-3 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des grenats de l'échantillon NOK10a.

grenat										
profil b										
	grenat II almandin	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope	transition pyrope	grenat II almandin			
SiO ₂	39,32	39,79	40,48	40,46	40,38	39,81	39,50			
TiO ₂	0,24	0,27	0,25	0,26	0,25	0,23	0,05			
Al ₂ O ₃	22,28	22,73	23,21	23,26	23,05	22,77	22,45			
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03			
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
MgO	8,08	10,56	13,38	13,23	12,69	10,70	8,48			
FeO	22,03	18,94	14,68	14,84	15,96	18,50	20,79			
MnO	0,78	0,36	0,20	0,23	0,24	0,51	0,89			
CaO	7,30	7,15	7,36	7,34	7,27	7,32	7,64			
Na ₂ O	0,03	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00			
K ₂ O	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02			
Total	100,08	99,84	99,56	99,62	99,89	99,86	99,84			
Cations pour 12 oxygènes										
Si	3,00	2,99	2,99	2,99	2,99	2,99	3,00			
Ti	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00			
Al	2,00	2,01	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01			
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
Mg	0,92	1,18	1,47	1,46	1,40	1,20	0,96			
Fe ²⁺	1,41	1,19	0,91	0,92	0,99	1,16	1,32			
Mn	0,05	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06			
Ca	0,60	0,58	0,58	0,58	0,58	0,59	0,62			
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			
Total	7,99	7,99	7,99	7,99	8,00	7,99	7,99			
XFe	0,61	0,50	0,38	0,39	0,41	0,49	0,58			
Xalm	0,47	0,40	0,30	0,31	0,33	0,39	0,45			
Xpyr	0,31	0,40	0,50	0,49	0,47	0,40	0,32			
Xgro	0,20	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	0,21			
Xspe	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02			
								grenat I pyrope	grenat I pyrope	grenat I pyrope
								40,46	40,64	40,66
								0,14	0,14	0,17
								23,01	23,22	23,10
								0,00	0,00	0,01
								0,00	0,00	0,17
								12,14	14,00	14,18
								17,24	14,66	14,29
								0,23	0,22	0,23
								6,70	6,72	6,90
								0,00	0,00	0,03
								0,00	0,00	0,00
								99,93	99,61	99,74
										99,62
								3,00	2,99	2,99
								0,01	0,01	0,01
								2,01	2,01	2,01
								0,00	0,00	0,00
								0,00	0,00	0,00
								1,34	1,54	1,55
								1,07	0,90	0,88
								0,01	0,01	0,01
								0,53	0,53	0,54
								0,00	0,00	0,00
								0,00	0,00	0,00
								7,98	8,00	8,00
								0,44	0,37	0,36
								0,36	0,30	0,29
								0,45	0,52	0,52
								0,18	0,18	0,18
								0,00	0,00	0,00
										0,37
										0,30
										0,52
										0,18
										0,01

Tableau III-3 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des grenats de l'échantillon NOK10a.

phengites de la zone à épidote

	Profil									
	cœur phengite	cœur phengite	bordure phengite	bordure phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	bordure phengite
SiO ₂	46,42	46,39	46,48	46,02	46,72	46,00	46,07	45,96	46,13	46,27
TiO ₂	0,22	0,21	0,20	0,17	0,22	0,50	0,44	0,44	0,46	0,48
Al ₂ O ₃	33,87	34,87	33,83	34,17	34,52	33,05	33,06	32,88	33,35	33,33
MgO	1,75	1,39	1,66	1,47	1,51	1,78	1,75	1,84	1,72	1,77
FeO	1,56	1,32	1,71	1,69	1,52	1,73	1,62	1,69	1,64	1,58
MnO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
BaO	0,74	0,61	0,58	0,60	0,67	0,80	0,77	0,78	0,78	0,76
Na ₂ O	1,62	2,32	1,22	1,04	2,02	1,19	1,44	1,70	1,66	1,46
K ₂ O	8,62	7,36	9,31	9,55	7,98	9,33	8,98	8,59	8,60	8,86
Total	94,80	94,49	95,01	94,71	95,18	94,40	94,12	93,91	94,34	94,51
Cations pour 11 oxygènes										
Si ⁴⁺	3,11	3,09	3,11	3,09	3,10	3,11	3,12	3,11	3,11	3,12
AlIV	0,89	0,91	0,89	0,91	0,90	0,89	0,88	0,89	0,89	0,88
AlVI	1,78	1,83	1,78	1,80	1,80	1,74	1,75	1,74	1,76	1,76
Ti ⁴⁺	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Fe ²⁺	0,09	0,07	0,10	0,09	0,08	0,10	0,09	0,10	0,09	0,09
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ²⁺	0,17	0,14	0,17	0,15	0,15	0,18	0,18	0,19	0,17	0,18
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba ²⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ⁺	0,21	0,30	0,16	0,14	0,26	0,16	0,19	0,22	0,22	0,19
K ⁺	0,74	0,63	0,80	0,82	0,68	0,80	0,77	0,74	0,74	0,76
Total	7,02	6,99	7,02	7,02	7,00	7,03	7,03	7,03	7,02	7,02
Na+K	0,95	0,93	0,95	0,95	0,94	0,96	0,96	0,97	0,96	0,95
Mg#	0,67	0,65	0,63	0,61	0,64	0,65	0,66	0,66	0,65	0,67
Na#	0,22	0,32	0,17	0,14	0,28	0,16	0,20	0,23	0,23	0,20

Tableau III-4 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10a. $Mg\# = Mg/Mg+Fe^{2+}$; $Na\# = Na/Na+K$

phengites dans les zones à symplectite											
	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite
SiO ₂	46,13	46,05	46,44	47,10	46,62	46,49	46,68	46,22	46,50	45,14	46,74
TiO ₂	0,34	0,30	0,29	0,36	0,32	0,33	0,32	0,46	0,41	0,50	0,37
Al ₂ O ₃	34,41	34,38	34,40	34,71	34,15	33,94	34,04	33,00	33,00	32,45	34,30
MgO	1,61	1,56	1,54	1,59	1,52	1,58	1,54	1,85	1,85	1,97	1,55
FeO	1,28	1,29	1,29	1,46	1,28	1,30	1,24	1,40	1,38	1,50	1,21
MnO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
CaO	0,02	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00
BaO	0,74	0,74	0,67	0,75	0,73	0,79	0,75	0,88	0,89	0,79	0,73
Na ₂ O	1,76	1,87	2,14	1,68	2,03	2,02	2,03	1,43	1,42	1,76	1,86
K ₂ O	7,75	7,69	7,77	7,92	8,02	8,10	8,09	8,88	8,90	8,72	8,10
Total	94,03	93,89	94,58	95,59	94,67	94,54	94,72	94,13	94,37	92,86	94,86
Cations pour 11 oxygènes											
Si ⁴⁺	3,09	3,09	3,10	3,11	3,11	3,11	3,12	3,12	3,13	3,10	3,11
Al ^{IV}	0,91	0,91	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,87	0,90	0,89
Al ^{VI}	1,81	1,82	1,80	1,81	1,80	1,79	1,79	1,75	1,75	1,73	1,80
Ti ⁴⁺	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Fe ²⁺	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09	0,07
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ²⁺	0,16	0,16	0,15	0,16	0,15	0,16	0,15	0,19	0,19	0,20	0,15
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba ²⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ⁺	0,23	0,24	0,28	0,22	0,26	0,26	0,26	0,19	0,19	0,23	0,24
K ⁺	0,66	0,66	0,66	0,67	0,68	0,69	0,69	0,77	0,77	0,76	0,69
Total	6,98	6,98	7,00	6,97	7,00	7,01	7,01	7,02	7,01	7,06	6,99
Na+K	0,89	0,90	0,94	0,88	0,94	0,95	0,95	0,95	0,95	1,00	0,93
Mg#	0,69	0,68	0,68	0,66	0,68	0,68	0,69	0,70	0,71	0,70	0,70
Na#	0,26	0,27	0,29	0,24	0,28	0,27	0,28	0,20	0,19	0,24	0,26

Tableau III-4 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10a. Mg#
 $= \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$; Na# = Na/(Na+K)

phengites dans les ombres de pression des grenats

	Profil											
	cœur phengite	cœur phengite	bordure phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite	cœur phengite
SiO ₂	46,68	46,96	46,46	46,35	46,84	47,05	47,00	46,68	47,20	47,03	46,65	47,17
TiO ₂	0,33	0,31	0,32	0,33	0,36	0,45	0,44	0,49	0,45	0,48	0,43	0,41
Al ₂ O ₃	33,63	33,82	33,35	33,79	34,24	33,44	33,24	33,07	33,52	33,65	33,44	33,75
MgO	1,68	1,54	1,65	1,66	1,52	1,80	1,79	1,81	1,76	1,74	1,61	1,67
FeO	1,32	1,36	1,58	1,50	1,18	1,75	1,82	1,81	1,64	1,67	1,99	1,51
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
BaO	0,80	0,81	0,81	0,82	0,76							
Na ₂ O	1,92	1,81	1,28	1,68	2,01	1,45	1,16	0,80	1,51	1,52	0,81	1,28
K ₂ O	8,13	8,35	9,23	8,61	7,95	8,36	8,68	9,09	8,17	8,10	9,26	8,61
Total	94,50	94,96	94,69	94,74	94,86	94,31	94,15	93,78	94,27	94,22	94,22	94,42
Cations pour 11 oxygènes												
Si ⁴⁺	3,13	3,13	3,12	3,11	3,12	3,14	3,15	3,14	3,15	3,14	3,13	3,14
Al ^{IV}	0,87	0,87	0,88	0,89	0,88	0,86	0,85	0,86	0,85	0,86	0,87	0,86
Al ^{VI}	1,78	1,79	1,77	1,78	1,80	1,77	1,77	1,77	1,78	1,78	1,78	1,79
Ti ⁴⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Fe ²⁺	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,11	0,08
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ²⁺	0,17	0,15	0,16	0,17	0,15	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,16	0,17
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba ²⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02							
Na ⁺	0,25	0,23	0,17	0,22	0,26	0,19	0,15	0,10	0,20	0,20	0,11	0,17
K ⁺	0,69	0,71	0,79	0,74	0,67	0,71	0,74	0,78	0,69	0,69	0,79	0,73
Total	7,00	7,00	7,02	7,02	6,99	6,97	6,97	6,96	6,96	6,96	6,97	6,96
Na+K	0,94	0,94	0,96	0,95	0,93	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89	0,90	0,90
Mg#	0,69	0,67	0,65	0,66	0,70	0,65	0,64	0,64	0,66	0,65	0,59	0,66
Na#	0,26	0,25	0,17	0,23	0,28	0,21	0,17	0,12	0,22	0,22	0,12	0,18

Tableau III-4 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10a.

$$Mg\# = Mg/Mg+Fe^{2+} ; Na\# = Na/Na+K$$

phengites dans les lentilles de quartz																			
										phengites riches en Ba									
cœur		cœur		cœur		cœur		cœur		bordure		cœur		cœur		bordure		bordure	
phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite
SiO ₂	45,95	46,32	46,06	45,78	46,59	45,75	46,30	46,75	46,89	45,63	46,68	46,21	46,40	44,59	45,44	46,85	46,45	47,24	47,19
TiO ₂	0,32	0,31	0,31	0,39	0,29	0,44	0,27	0,33	0,32	0,51	0,29	0,33	0,32	0,40	0,48	0,32	0,38	0,62	0,63
Al ₂ O ₃	33,81	33,68	33,64	33,39	33,74	32,64	34,53	33,71	33,64	34,42	33,83	34,09	33,18	32,14	32,04	32,90	32,29	32,17	32,22
MgO	1,68	1,60	1,60	1,56	1,70	1,91	1,43	1,72	1,73	1,35	1,70	1,66	1,72	1,97	2,01	2,01	2,07	2,18	2,12
FeO	1,34	1,32	1,33	1,53	1,35	1,64	1,17	1,43	1,55	1,41	1,40	1,42	1,65	1,80	1,62	1,49	1,83	1,63	1,66
MnO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02
BaO	0,79	0,77	0,81	0,80	0,75	0,85	0,69	0,72	0,80	0,74	0,69	0,73	0,77	1,48	0,84	0,76	1,16	1,06	1,05
Na ₂ O	1,99	1,93	2,00	1,15	1,83	1,02	2,20	1,77	1,17	1,01	1,92	1,88	1,52	0,97	1,45	1,25	0,75	1,07	0,91
K ₂ O	8,13	8,10	8,06	9,48	8,12	9,59	7,80	8,49	9,37	9,73	8,23	8,20	8,63	9,49	8,70	9,27	9,72	9,32	9,69
Total	94,04	94,03	93,82	94,10	94,41	93,85	94,40	94,94	95,47	94,83	94,76	94,56	94,24	92,85	92,58	94,85	94,66	95,31	95,49
Cations pour 11 oxygènes																			
Si ⁴⁺	3,10	3,12	3,11	3,10	3,12	3,12	3,09	3,12	3,13	3,07	3,12	3,10	3,13	3,09	3,13	3,14	3,14	3,16	3,16
Al ^{IV}	0,90	0,88	0,89	0,90	0,88	0,88	0,91	0,88	0,87	0,93	0,88	0,90	0,87	0,91	0,87	0,86	0,86	0,84	0,84
Al ^{VI}	1,78	1,79	1,79	1,77	1,78	1,74	1,82	1,77	1,77	1,80	1,78	1,79	1,76	1,72	1,72	1,74	1,72	1,70	1,70
Ti ⁴⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Fe ²⁺	0,08	0,07	0,08	0,09	0,08	0,09	0,07	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10	0,09	0,08	0,10	0,09	0,09
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ²⁺	0,17	0,16	0,16	0,16	0,17	0,19	0,14	0,17	0,17	0,14	0,17	0,17	0,17	0,20	0,21	0,20	0,21	0,22	0,21
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba ²⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Na ⁺	0,26	0,25	0,26	0,15	0,24	0,13	0,28	0,23	0,15	0,13	0,25	0,24	0,20	0,13	0,19	0,16	0,10	0,14	0,12
K ⁺	0,70	0,69	0,69	0,82	0,69	0,83	0,67	0,72	0,80	0,84	0,70	0,70	0,74	0,84	0,76	0,79	0,84	0,80	0,83
Total	7,02	7,01	7,01	7,03	7,00	7,04	7,01	7,01	7,01	7,03	7,01	7,01	7,01	7,06	7,03	7,02	7,02	7,00	7,01
Na+K	0,96	0,95	0,96	0,97	0,93	0,97	0,95	0,95	0,95	0,97	0,95	0,94	0,94	0,97	0,96	0,96	0,94	0,93	0,95
Mg#	0,69	0,68	0,68	0,65	0,69	0,67	0,69	0,68	0,67	0,63	0,68	0,68	0,65	0,66	0,69	0,71	0,67	0,70	0,69
Na#	0,27	0,27	0,27	0,16	0,26	0,14	0,30	0,24	0,16	0,14	0,26	0,26	0,21	0,13	0,20	0,17	0,11	0,15	0,12

Tableau III-4 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10a. $Mg\# = \frac{Mg}{Mg+Fe^{2+}}$; $Na\# = \frac{Na}{Na+K}$

phengites dans les lentilles de quartz																					
profil a											profil b perpendiculaire à c										
	bordure	phengite	phengite	cœur	phengite	phengite	cœur	phengite	phengite	cœur	bordure	phengite	phengite	cœur	phengite	phengite	cœur	phengite	phengite	cœur	phengite
	47,13	47,04	47,26	47,36	47,02	47,42	47,16	47,17	46,21	45,61	45,49	46,92	47,05	46,61	46,70	45,93	46,14	46,02	45,79	46,12	46,07
SiO ₂	0,28	0,32	0,29	0,33	0,33	0,33	0,33	0,34	0,32	0,35	0,31	0,29	0,33	0,34	0,34	0,34	0,47	0,47	0,45	0,47	
TiO ₂	34,49	34,47	34,68	34,61	34,80	34,20	34,31	34,13	34,26	33,72	33,55	33,94	33,93	34,33	34,53	33,84	33,77	33,83	33,86	34,19	33,73
Al ₂ O ₃	1,46	1,49	1,55	1,46	1,48	1,51	1,52	1,53	1,47	1,50	1,67	1,70	1,59	1,60	1,31	1,49	1,62	1,57	1,53	1,47	1,48
MgO	1,59	1,27	1,26	1,20	1,20	1,18	1,27	1,18	1,19	1,26	1,51	1,27	1,20	1,54	1,50	1,48	1,33	1,33	1,30	1,27	1,24
FeO	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
MnO	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01
CaO	0,68	0,71	0,70	0,71	0,70	0,74	0,74	0,69	0,71	0,74	0,76	0,71	0,76	0,68	0,62	0,66	0,78	0,79	0,72	0,74	0,73
BaO	2,17	2,19	2,14	2,20	2,14	2,13	2,05	2,01	2,25	1,99	1,99	2,02	2,01	1,93	1,26	2,09	2,03	1,96	2,03	2,06	1,97
Na ₂ O	7,80	7,69	7,81	7,77	7,83	7,99	7,86	7,93	7,77	8,03	8,00	8,04	8,04	8,42	8,97	7,84	7,98	7,99	7,96	7,90	8,06
K ₂ O																					
Total	95,64	95,19	95,71	95,66	95,52	95,52	95,23	95,00	94,18	93,21	93,31	94,90	94,94	95,47	95,22	93,69	94,15	93,99	93,66	94,20	93,76
Cations pour 11 oxygènes																					
Si ⁴⁺	3,11	3,12	3,11	3,12	3,13	3,13	3,12	3,13	3,10	3,10	3,09	3,12	3,13	3,10	3,11	3,10	3,10	3,10	3,09	3,09	3,11
AlIV	0,89	0,88	0,89	0,88	0,90	0,87	0,88	0,87	0,90	0,90	0,91	0,88	0,87	0,90	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91	0,91	0,89
AlVI	1,80	1,81	1,81	1,81	1,81	1,80	1,80	1,80	1,81	1,80	1,78	1,79	1,79	1,78	1,81	1,79	1,78	1,78	1,79	1,80	1,79
Ti ⁴⁺	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Fe ²⁺	0,09	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,07	0,07	0,09	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ²⁺	0,14	0,15	0,15	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,17	0,17	0,16	0,16	0,13	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba ²⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ⁺	0,28	0,28	0,27	0,28	0,27	0,27	0,26	0,26	0,29	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,16	0,27	0,26	0,26	0,27	0,27	0,26
K ⁺	0,66	0,65	0,66	0,65	0,66	0,67	0,66	0,67	0,66	0,70	0,69	0,68	0,68	0,71	0,76	0,68	0,68	0,69	0,69	0,68	0,69
Total	7,00	6,99	6,99	6,99	6,99	6,99	6,98	6,98	7,01	7,01	7,03	7,00	6,99	7,03	6,98	7,01	7,01	7,01	7,01	7,00	7,00
Na+K	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,95	0,93	0,93	0,96	0,96	0,96	0,94	0,94	0,96	0,92	0,95	0,95	0,94	0,95	0,94	0,95
Mg#	0,62	0,68	0,69	0,68	0,69	0,69	0,68	0,70	0,69	0,68	0,66	0,71	0,70	0,65	0,61	0,64	0,68	0,68	0,68	0,67	0,68
Na#	0,30	0,30	0,29	0,30	0,29	0,29	0,28	0,28	0,31	0,27	0,27	0,28	0,28	0,26	0,18	0,29	0,28	0,27	0,28	0,28	0,27

Tableau III-4 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10a. $Mg\# = \frac{Mg}{Mg+Fe^{2+}}$; $Na\# = \frac{Na}{Na+K}$

phengites dans les lentilles de quartz																
	profil b perpendiculaire à c (suite)						profil b parallèle à c									
	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	bordure	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite	bordure
SiO ₂	46,29	46,52	46,69	46,73	46,57	46,34	46,32	45,97	46,45	46,69	46,35	46,40	46,59	46,45	46,32	46,64
TiO ₂	0,51	0,50	0,46	0,49	0,53	0,48	0,48	0,48	0,51	0,51	0,51	0,46	0,52	0,50	0,55	0,56
Al ₂ O ₃	33,61	33,90	33,70	33,68	33,62	33,45	33,44	33,18	33,71	33,92	33,71	33,79	33,72	33,71	33,61	34,03
MgO	1,61	1,54	1,52	1,59	1,60	1,68	1,69	1,63	1,47	1,45	1,58	1,47	1,55	1,55	1,58	1,49
FeO	1,25	1,26	1,27	1,28	1,25	1,36	1,52	1,54	1,25	1,23	1,25	1,26	1,22	1,25	1,32	1,37
MnO	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00
BaO	0,79	0,81	0,82	0,79	0,80	0,79	0,74	0,70	0,79	0,76	0,78	0,76	0,79	0,80	0,76	0,74
Na ₂ O	1,91	1,85	1,87	1,93	1,88	1,94	1,87	0,73	1,99	2,05	1,92	1,83	1,95	1,94	1,81	1,94
K ₂ O	8,16	8,19	8,14	8,15	8,18	8,20	8,20	10,12	8,05	8,06	8,16	8,05	8,08	8,13	8,11	8,42
Total	94,15	94,60	94,48	94,65	94,41	94,19	94,27	94,37	94,71	94,37	94,26	94,04	94,45	94,31	94,08	95,78
Cations pour 11 oxygènes																
Si ⁴⁺	3,11	3,11	3,13	3,12	3,12	3,12	3,11	3,11	3,12	3,12	3,11	3,12	3,12	3,12	3,11	3,14
Al ^{IV}	0,89	0,89	0,87	0,88	0,88	0,88	0,89	0,89	0,88	0,88	0,89	0,88	0,88	0,88	0,89	0,86
Al ^{VI}	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,77	1,76	1,76	1,79	1,79	1,78	1,79	1,78	1,78	1,77	1,79
Ti ⁴⁺	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Fe ²⁺	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09	0,09	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg ²⁺	0,16	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,16	0,15	0,14	0,16	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ba ²⁺	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ⁺	0,25	0,24	0,24	0,25	0,24	0,25	0,24	0,10	0,26	0,27	0,25	0,24	0,25	0,25	0,25	0,19
K ⁺	0,70	0,70	0,69	0,69	0,70	0,70	0,70	0,87	0,69	0,69	0,70	0,69	0,69	0,70	0,70	0,71
Total	7,00	7,00	6,99	7,00	7,00	7,01	7,01	7,03	7,01	7,00	7,00	6,99	7,00	7,00	6,99	6,96
Na+K	0,95	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,97	0,95	0,95	0,95	0,93	0,94	0,95	0,94	0,90
Mg#	0,70	0,69	0,68	0,69	0,70	0,69	0,66	0,65	0,67	0,68	0,69	0,68	0,69	0,69	0,68	0,66
Na#	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,27	0,26	0,10	0,28	0,27	0,26	0,26	0,27	0,27	0,25	0,22

Tableau III-4 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10a. $Mg\# = \frac{Mg}{Mg+Fe^{2+}}$; $Na\# = \frac{Na}{Na+K}$

clinopyroxènes				disthène				amphibole		plagioclase	
Localisation		coronite	foliation	foliation		foliation	veine dans grenat		foliation		
		diopside	omphacite				pargasite	magnesiotsaramite	albite		
SiO ₂	50,04	54,89	SiO ₂	36,07	35,87	36,12	SiO ₂	37,83	39,48	65,98	
TiO ₂	0,57	0,12	TiO ₂	0,01	0,03	0,03	TiO ₂	0,13	0,14	0,00	
Al ₂ O ₃	8,77	15,03	Al ₂ O ₃	63,86	63,24	63,90	Al ₂ O ₃	20,59	19,52	21,68	
Cr ₂ O ₃			Cr ₂ O ₃				Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	
Fe ₂ O ₃	4,33	0,00	Fe ₂ O ₃	0,32	0,48	0,44	Fe ₂ O ₃				
MgO	13,19	6,09	MgO	0,00	0,00	0,01	MgO	11,21	9,88	0,00	
FeO	0,00	4,22	FeO				FeO	12,96	13,73	0,01	
MnO	0,02	0,04	Mn ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	MnO	0,20	0,28	0,00	
CaO	20,08	11,02	CaO	0,02	0,02	0,00	CaO	7,68	8,82	1,74	
BaO	0,03	0,00	BaO	0,00	0,01	0,00	BaO				
Na ₂ O	2,44	7,51	Na ₂ O	0,00	0,02	0,00	Na ₂ O	3,98	3,61	9,93	
K ₂ O	0,04	0,00	K ₂ O	0,00	0,03	0,01	K ₂ O	0,21	0,28	0,13	
Total	99,51	98,93	total	100,27	99,70	100,51	Total	94,79	95,74	99,47	
Cations pour 6 oxygènes			cations pour 5 oxygènes			cations pour 23 oxygènes			pour 8 oxygènes		
Si	1,82	1,96	Si	0,97	0,97	0,97	Si	5,62	5,82	2,90	
Ti	0,02	0,00	Ti	0,00	0,00	0,00	Ti	0,02	0,02	0,00	
Al	0,38	0,63	Al	2,03	2,02	2,03	Al	3,60	3,39	1,12	
Cr							Cr	0,00	0,00	0,00	
Fe ³⁺	0,12	0,00	Fe ³⁺	0,01	0,01	0,01	Fe ³⁺	0,80	0,85		
Mg	0,72	0,32	Mg	0,00	0,00	0,00	Mg	2,48	2,17	0,00	
Fe ²⁺	0,00	0,13					Fe ²⁺	0,80	0,85	0,00	
Mn	0,00	0,00	Mn ³⁺	0,00	0,00	0,00	Mn	0,03	0,04	0,00	
Ca	0,78	0,42	Ca	0,00	0,00	0,00	Ca	1,22	1,39	0,08	
Ba	0,00	0,00	Ba	0,00	0,00	0,00	Ba				
Na	0,17	0,52	Na	0,00	0,00	0,00	Na	1,15	1,03	0,85	
K	0,00	0,00	K	0,00	0,00	0,00	K	0,04	0,05	0,01	
Total	4,00	3,98	Total	3,01	3,01	3,01	Total	15,76	15,59	4,96	

Profil a

Tableau III-6 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des épidotes de l'échantillon NOK10d.

épidote NOK10d																			
Profil b																			
	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite
SiO ₂	37,66	38,59	38,66	38,78	38,52	38,62	38,74	38,65	38,29	38,53	38,43	38,35	38,23	38,23	38,35	38,01	37,66	38,32	38,32
TiO ₂	0,66	0,14	0,14	0,12	0,14	0,12	0,15	0,16	0,09	0,17	0,18	0,10	0,05	0,04	0,08	0,12	0,13	0,14	0,14
Al ₂ O ₃	26,33	27,93	27,91	27,99	28,42	28,38	28,70	28,74	27,91	28,31	28,46	27,86	27,99	27,94	27,83	27,36	27,11	27,46	27,46
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,00	0,02	0,03	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	11,41	8,41	8,13	8,24	7,35	7,32	7,06	7,15	7,18	7,64	7,86	8,11	7,64	7,80	7,94	8,32	8,34	8,25	8,25
Mn ₂ O ₃	0,13	0,04	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,05	0,14	0,14	0,13	0,12	0,09	0,08	0,10	0,11	0,12	0,12
MgO	2,71	0,06	0,07	0,09	0,12	0,12	0,10	0,11	0,18	0,08	0,08	0,07	0,05	0,05	0,09	0,13	0,12	0,13	0,13
CaO	13,76	21,01	21,11	21,03	20,66	20,22	20,65	20,92	20,12	20,78	20,51	20,70	20,98	21,07	20,64	19,73	19,73	20,03	20,03
Na ₂ O	0,06	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,04	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,02
K ₂ O	3,91	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	1,88	1,90	1,90	1,91	1,90	1,89	1,90	1,91	1,87	1,90	1,90	1,89	1,89	1,89	1,89	1,86	1,85	1,88	1,88
Total	98,51	98,11	98,00	98,23	97,18	96,73	97,36	97,69	95,74	97,58	97,58	97,26	96,99	97,12	96,91	95,67	95,11	96,33	96,33
cations pour 12.5 oxygènes																			
Si	2,99	3,04	3,04	3,04	3,04	3,06	3,05	3,04	3,07	3,04	3,03	3,04	3,04	3,03	3,05	3,06	3,05	3,06	3,06
Ti	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	2,47	2,59	2,59	2,59	2,65	2,65	2,66	2,66	2,63	2,63	2,64	2,60	2,62	2,61	2,61	2,59	2,59	2,59	2,59
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,68	0,50	0,48	0,49	0,44	0,44	0,42	0,42	0,43	0,45	0,47	0,48	0,46	0,47	0,48	0,50	0,51	0,50	0,50
Mn ³⁺	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	0,32	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
Ca	1,17	1,77	1,78	1,77	1,75	1,72	1,74	1,76	1,73	1,76	1,73	1,76	1,79	1,79	1,76	1,70	1,71	1,71	1,71
Na	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Total	9,09	8,91	8,91	8,91	8,91	8,89	8,90	8,91	8,89	8,91	8,90	8,91	8,92	8,92	8,91	8,89	8,89	8,89	8,89
X _{ezo}	0,41	0,54	0,55	0,55	0,60	0,60	0,61	0,61	0,59	0,58	0,58	0,55	0,58	0,57	0,56	0,54	0,54	0,54	0,54
X _{ep}	0,59	0,46	0,45	0,45	0,40	0,40	0,39	0,39	0,41	0,42	0,42	0,45	0,42	0,43	0,44	0,46	0,46	0,46	0,46

Tableau III-6 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des épidotes de l'échantillon NOK10d.

épidote NOK10d																
Profil b (suite)																
	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	contact phengites
	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite	clinozoisite
SiO ₂	38,00	38,25	38,47	38,47	38,70	38,51	38,46	38,67	38,74	38,87	39,03	39,03	38,95	38,63	37,39	38,08
TiO ₂	0,14	0,12	0,15	0,14	0,12	0,10	0,10	0,11	0,15	0,16	0,12	0,12	0,14	0,27	0,15	0,11
Al ₂ O ₃	27,56	27,85	28,11	28,27	28,41	28,15	28,27	28,41	28,55	28,44	28,07	27,36	26,95	25,87	26,47	27,62
Cr ₂ O ₃	0,04	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	8,34	7,80	8,09	7,59	7,63	7,60	7,23	7,39	7,23	7,20	8,31	9,36	9,81	10,37	9,42	8,79
Mn ₂ O ₃	0,11	0,13	0,11	0,06	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,08	0,04	0,06	0,09	0,11	0,09	0,07
MgO	0,11	0,09	0,08	0,09	0,13	0,12	0,16	0,13	0,11	0,13	0,09	0,09	0,04	0,06	0,33	0,09
CaO	20,16	20,09	20,54	20,67	20,60	20,18	20,08	20,12	20,39	20,44	20,80	21,36	21,54	20,97	17,45	17,69
Na ₂ O	0,00	0,02	0,00	0,04	0,02	0,00	0,05	0,01	0,04	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,08	0,07	0,09	0,04
H ₂ O	1,87	1,88	1,90	1,89	1,90	1,89	1,88	1,89	1,90	1,90	1,91	1,92	1,92	1,89	1,82	1,85
Total	96,33	96,25	97,47	97,25	97,56	96,58	96,27	96,76	97,15	97,26	98,38	99,37	99,55	98,24	93,21	94,34
cations pour 12.5 oxygènes																
Si	3,04	3,05	3,04	3,04	3,05	3,06	3,06	3,06	3,06	3,06	3,05	3,04	3,04	3,06	3,08	3,09
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Al	2,60	2,62	2,62	2,64	2,64	2,64	2,65	2,65	2,66	2,64	2,59	2,52	2,48	2,42	2,57	2,64
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,50	0,47	0,48	0,45	0,45	0,45	0,43	0,44	0,43	0,43	0,49	0,55	0,58	0,62	0,58	0,54
Mn ³⁺	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Mg	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01
Ca	1,73	1,72	1,74	1,75	1,74	1,72	1,71	1,71	1,72	1,73	1,75	1,78	1,80	1,78	1,54	1,54
Na	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
OH	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Total	8,90	8,89	8,90	8,91	8,90	8,89	8,89	8,89	8,90	8,89	8,90	8,92	8,93	8,91	8,84	8,82
X _{czo}	0,54	0,57	0,56	0,58	0,58	0,58	0,60	0,60	0,60	0,60	0,55	0,48	0,45	0,40	0,49	0,54
X _{ep}	0,46	0,43	0,44	0,42	0,42	0,42	0,40	0,40	0,40	0,40	0,45	0,52	0,55	0,60	0,51	0,46

Tableau III-6 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des épidotes de l'échantillon NOK10d.

Tableau III-7 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des grenats de l'échantillon NOK10d.

grenat NOK10d																				
Profil b																				
	grenat II		grenat I		grenat I		grenat I		grenat I		grenat I		grenat I		grenat I		grenat I		grenat I	
	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin
SiO ₂	38,25	37,80	38,28	38,06	38,40	38,72	38,68	38,76	38,83	38,94	38,99	38,97	38,91	38,82	38,90	38,89	38,46	38,86	38,69	39,22
TiO ₂	0,00	0,07	0,07	0,09	0,12	0,11	0,12	0,11	0,13	0,15	0,14	0,14	0,18	0,16	0,18	0,17	0,12	0,14	0,11	0,14
Al ₂ O ₃	22,19	21,66	21,62	21,74	21,65	21,89	21,94	21,88	21,81	21,81	22,07	21,93	22,10	21,92	21,90	21,99	21,88	21,87	21,85	21,99
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	0,00	0,20	0,00	0,42	0,38	0,00	0,86	0,47	0,18	0,16	0,39	0,52	0,35	0,50	0,09	0,01	0,54	0,42	0,26	0,00
MgO	5,08	6,17	6,59	7,14	8,05	8,82	9,75	9,72	9,73	9,81	9,79	9,81	9,88	9,91	9,82	9,76	9,77	9,88	9,80	9,79
FeO	23,66	26,21	26,72	26,04	25,15	24,25	22,59	22,71	22,92	22,86	22,78	22,92	22,78	22,63	22,96	22,98	22,58	22,78	22,81	23,09
MnO	0,82	0,82	0,82	0,78	0,70	0,70	0,73	0,71	0,69	0,68	0,67	0,71	0,77	0,68	0,69	0,68	0,70	0,66	0,65	0,74
CaO	8,17	5,51	4,99	4,61	4,40	4,41	4,34	4,36	4,35	4,42	4,44	4,36	4,25	4,32	4,31	4,29	4,21	4,30	4,18	4,29
Na ₂ O	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	98,22	98,47	99,13	98,91	98,90	98,93	99,05	98,78	98,65	98,84	99,32	99,35	99,23	98,94	98,85	98,81	98,28	98,93	98,38	99,35
Cations pour 12 oxygènes																				
Si	3,01	2,99	3,00	2,98	2,99	3,00	2,98	2,99	3,00	3,00	2,99	2,99	2,98	2,98	2,99	2,99	2,98	2,99	2,99	3,00
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al	2,06	2,02	2,00	2,01	1,99	2,00	1,99	1,99	1,98	1,98	1,99	1,98	2,00	1,99	1,99	2,00	2,00	1,98	1,99	1,98
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,05	0,03	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00
Mg	0,60	0,73	0,77	0,83	0,94	1,02	1,12	1,12	1,12	1,13	1,12	1,12	1,13	1,14	1,13	1,12	1,13	1,13	1,13	1,11
Fe ²⁺	1,56	1,73	1,75	1,71	1,64	1,57	1,45	1,46	1,48	1,47	1,46	1,47	1,46	1,46	1,48	1,48	1,46	1,47	1,48	1,48
Mn	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05
Ca	0,69	0,47	0,42	0,39	0,37	0,37	0,36	0,36	0,36	0,37	0,36	0,36	0,35	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,36
Na	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	7,97	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Xalm	0,54	0,58	0,58	0,57	0,55	0,52	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
Xprp	0,21	0,24	0,26	0,28	0,31	0,34	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,38	0,38	0,37	0,37	0,38	0,38	0,38	0,37
Xgrs	0,24	0,16	0,14	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Xsps	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02

Tableau III-7 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des grenats de l'échantillon NOK10d.

grenat NOK10d

	Profil b (suite)						contact micas					
	grenat I			grenat II			grenat II			grenat II		
	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin
SiO ₂	39,09	38,51	37,94	38,31	38,01	38,11	38,27	38,64	38,44	38,32		
TiO ₂	0,12	0,14	0,10	0,06	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,08		
Al ₂ O ₃	21,79	21,74	21,58	21,99	21,91	21,96	22,33	22,00	21,72	21,20		
Cr ₂ O ₃	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,03	0,03		
Fe ₂ O ₃	0,34	0,01	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	1,52		
MgO	9,76	7,72	6,22	5,17	5,14	5,05	5,24	4,98	4,90	6,83		
FeO	23,10	25,87	26,35	23,95	23,98	24,33	24,47	24,19	24,51	24,44		
MnO	0,69	0,76	0,82	0,86	1,04	0,90	0,78	0,89	0,78	0,83		
CaO	4,39	4,37	5,39	7,85	7,61	7,75	7,18	9,38	9,15	6,45		
Na ₂ O	0,00	0,04	0,06	0,02	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03		
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,01		
Total	99,31	99,17	98,65	98,22	97,77	98,16	98,40	100,39	99,63	99,74		
Cations pour 12 oxygènes												
Si	3,00	3,00	2,99	3,02	3,01	3,01	3,01	2,99	3,00	2,98		
Ti	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01		
Al	1,97	2,00	2,01	2,04	2,04	2,04	2,07	2,01	2,00	1,94		
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Fe ³⁺	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,09		
Mg	1,12	0,90	0,73	0,61	0,61	0,59	0,61	0,58	0,57	0,79		
Fe ²⁺	1,48	1,68	1,74	1,58	1,59	1,61	1,61	1,57	1,60	1,59		
Mn	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06		
Ca	0,36	0,36	0,46	0,66	0,65	0,66	0,60	0,78	0,77	0,54		
Na	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01		
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Total	8,00	8,00	8,00	7,96	7,97	7,97	7,96	8,00	8,00	8,00		
Xalm	0,49	0,56	0,58	0,54	0,55	0,55	0,56	0,53	0,54	0,53		
Xprp	0,37	0,30	0,25	0,21	0,21	0,20	0,21	0,19	0,19	0,27		
Xgrs	0,12	0,12	0,15	0,23	0,22	0,22	0,21	0,26	0,26	0,18		
Xsps	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		

Tableau III-7 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des grenats de l'échantillon NOK10d.

phengites

	Profil a						Profil b							
	foliation		foliation		foliation		foliation		foliation		foliation		foliation	
	bordure phengite	cœur phengite	foliation phengite	cœur phengite	foliation phengite	bordure phengite	bordure phengite	cœur phengite	foliation phengite	cœur phengite	foliation phengite	bordure phengite	cœur phengite	foliation phengite
SiO ₂	46,85	46,69	46,54	46,79	46,94	46,65	46,73	46,96	46,91	46,95	46,92	46,64	46,56	
TiO ₂	0,87	0,93	0,87	0,85	0,85	0,86	0,87	0,86	0,90	0,88	0,86	0,91	0,89	
Al ₂ O ₃	31,57	31,59	30,84	31,18	31,23	30,66	30,58	31,02	31,21	31,45	31,25	31,56	31,77	
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	
MgO	1,88	1,90	1,96	1,98	1,84	2,06	2,07	1,91	1,93	1,94	1,97	1,83	1,79	
FeO	2,37	2,44	2,37	2,65	2,33	2,52	2,60	2,36	2,28	2,33	2,31	2,38	2,52	
MnO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
Na ₂ O	1,10	1,05	1,07	1,08	1,06	1,06	1,12	1,07	1,08	1,08	1,06	1,04	1,08	
K ₂ O	7,48	7,37	7,40	7,29	7,42	7,30	7,38	7,50	7,46	7,45	7,32	7,39	7,53	
H ₂ O	4,40	4,39	4,35	4,38	4,38	4,35	4,35	4,38	4,38	4,40	4,38	4,38	4,39	
Total	96,52	96,37	95,41	96,21	96,06	95,47	95,70	96,07	96,17	96,50	96,08	96,11	96,53	
Cations pour 11 oxygènes														
Si	3,19	3,19	3,21	3,20	3,21	3,21	3,22	3,21	3,21	3,20	3,21	3,19	3,18	
Ti	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	
Al	2,54	2,54	2,51	2,51	2,52	2,49	2,48	2,50	2,51	2,53	2,52	2,54	2,56	
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mg	0,19	0,19	0,20	0,20	0,19	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,19	0,18	
Fe ²⁺	0,14	0,14	0,14	0,15	0,13	0,15	0,15	0,14	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Na	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	
K	0,65	0,64	0,65	0,64	0,65	0,64	0,65	0,66	0,65	0,65	0,64	0,65	0,66	
OH	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	
Total	8,89	8,89	8,89	8,89	8,88	8,89	8,90	8,89	8,89	8,89	8,88	8,89	8,90	
Na+K	0,80	0,78	0,79	0,78	0,79	0,78	0,80	0,80	0,79	0,79	0,78	0,78	0,80	
Mg#	0,59	0,58	0,59	0,57	0,58	0,59	0,59	0,59	0,60	0,60	0,60	0,59	0,56	
Na#	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	

Tableau III-8 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10d. $Mg\# = Mg/Mg+Fe^{2+}$; $Na\# = Na/Na+K$

phengites													
Profil c						Profil d							
foliation	foliation	foliation	foliation	foliation	foliation	bordure	phengite	cœur	phengite	phengite	phengite	phengite	phengite
bordure	phengite	cœur	phengite	cœur	bordure	bordure	phengite	cœur	phengite	phengite	cœur	phengite	bordure

Tableau III-8 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon

$$NOK10d. Mg\# = Mg/Mg+Fe^{2+} ; Na\# = Na/Na+K$$

phengites														
Profil e														
	foliation		foliation		foliation		foliation		foliation		foliation		foliation	
	bordure	phengite	cœur	phengite	bordure	phengite	cœur	phengite	bordure	phengite	cœur	phengite	bordure	phengite
SiO ₂	47,27	47,07	47,36	47,30	47,30	47,34	47,26	46,72	46,27					
TiO ₂	0,79	0,79	0,78	0,81	0,81	0,81	0,86	0,75	0,81					
Al ₂ O ₃	30,98	31,12	31,68	31,60	31,60	31,38	30,83	31,69	31,20					
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01					
MgO	2,08	1,98	1,98	1,98	1,98	2,03	2,06	1,72	1,83					
FeO	2,74	2,63	2,51	2,34	2,34	2,43	2,45	2,93	3,06					
MnO	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00					
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01					
Na ₂ O	0,96	1,15	1,14	1,19	1,19	1,11	1,11	0,79	0,47					
K ₂ O	8,83	8,46	8,57	8,61	8,61	8,56	8,66	9,26	9,74					
H ₂ O	4,42	4,41	4,45	4,45	4,45	4,44	4,41	4,42	4,38					
Total	98,08	97,62	98,48	98,29	98,09	98,09	97,66	98,33	97,78					
Cations pour 11 oxygènes														
Si	3,20	3,20	3,19	3,19	3,19	3,20	3,21	3,17	3,16					
Ti	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04					
Al	2,47	2,49	2,51	2,51	2,51	2,50	2,47	2,53	2,51					
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
Mg	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,17	0,19					
Fe ²⁺	0,16	0,15	0,14	0,13	0,13	0,14	0,14	0,17	0,18					
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
Na	0,13	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,10	0,06					
K	0,76	0,73	0,74	0,74	0,74	0,74	0,75	0,80	0,85					
OH	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00					
Total	8,97	8,96	8,96	8,97	8,97	8,96	8,96	8,98	8,99					
Na+K	0,89	0,88	0,88	0,90	0,90	0,88	0,90	0,91	0,91					
Mg#	0,58	0,57	0,58	0,60	0,60	0,60	0,60	0,51	0,52					
Na#	0,14	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,12	0,07					

Tableau III-8 (suite) : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des phengites de l'échantillon NOK10d.

$$Mg\# = Mg/Mg+Fe^{2+} ; Na\# = Na/Na+K$$

clinopyroxène				plagioclase			amphibole			
inclusion dans grenat II				symplectites			altération du grenat II			
				foliation			en bordure d'un micas symplectite destabilisation de l'omphacite grenat II			
				omphacite						
SiO ₂	54,95	54,39	54,22	54,66	54,00		SiO ₂	37,70	39,43	52,98
TiO ₂	0,15	0,16	0,20	0,19	0,17		TiO ₂	0,13	0,44	0,01
Al ₂ O ₃	13,56	13,41	13,37	12,78	12,84		Al ₂ O ₃	18,66	17,80	1,84
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00		Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00
MgO	5,20	5,56	5,60	5,84	5,67		MgO	7,46	7,27	8,70
FeO	6,97	6,92	6,83	6,62	6,55		FeO	17,33	16,67	13,34
MnO	0,04	0,06	0,06	0,04	0,03		MnO	0,22	0,11	0,18
CaO	8,12	8,56	8,72	8,92	8,35		CaO	8,24	7,00	13,60
Na ₂ O	7,19	6,91	6,74	6,74	6,69		Na ₂ O	2,85	3,55	3,61
K ₂ O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00		K ₂ O	1,05	0,95	0,00
H ₂ O	-	-	-	-	-		H ₂ O	1,91	1,92	1,97
Total	96,19	95,99	95,74	95,77	94,30		Total	95,56	95,14	96,23
Cations pour 6 oxygènes							Cations pour 23 oxygènes			
Si	2,02	2,01	2,00	2,02	2,02		Si	5,91	6,15	8,04
Ti	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01		Ti	0,02	0,05	0,00
Al	0,59	0,58	0,58	0,56	0,57		Al	3,45	3,27	0,33
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		Cr	0,00	0,00	0,00
Mg	0,28	0,31	0,31	0,32	0,32		Mg	1,74	1,69	1,97
Fe ²⁺	0,21	0,21	0,21	0,20	0,21		Fe ²⁺	2,27	2,18	1,69
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		Mn	0,03	0,01	0,02
Ca	0,32	0,34	0,35	0,35	0,34		Ca	1,38	1,17	2,21
Na	0,51	0,49	0,48	0,48	0,49		Na	0,87	1,07	1,06
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		K	0,21	0,19	0,00
Total	3,94	3,95	3,94	3,94	3,93		Total	15,89	15,79	15,33
%Id	56,62	55,03	54,49	53,67	54,54		Na A	0,68	0,60	1,06
							Na B	0,19	0,47	0,00
							Ca B	1,38	1,17	1,98
							(Ca+Na)B	1,58	1,64	1,98
							(Na+K) A	0,89	0,79	1,06
							Mg#	0,43	0,44	0,54

Tableau III-9 : Analyses effectuées sur lame mince à la sonde électronique dans des clinopyroxènes, plagioclases et amphiboles de l'échantillon NOK10d. $Mg\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$.

A*nnexe 4 :*
Tableaux de données du
chapitre 4

roches totales										
	NOK10a					NOK10d				
	NOK 10a	NOK10a- résidu 1	NOK10a- résidu 2	NOK10a- lessivat 1	NOK10a- lessivat 2	NOK 10d	NOK10d- résidu 1	NOK10d- résidu 2	NOK10d- lessivat 1	NOK10d- lessivat 2
Rb	0,975	0,543	0,503	5,899	16,49	4,581	3,137	2,518	20,18	2,846
Sr	978,5	992,0	735,3	1124	44,54	1106	1053	948,1	1158	2070
Y	0,914	0,733	0,662	1,460	52,18	7,918	6,162	5,908	10,37	2,405
Zr	1,548	1,349	1,388	1,107	5,624	11,00	9,896	5,908	3,817	2,801
Nb	0,065	0,086	0,087	0,003	0,986	0,178	0,156	0,185	0,007	0,080
Cs	0,008	0,008	0,006	0,052	0,745	0,027	0,023	0,019	0,111	0,032
Ba	320,0	166,0	186,1	1578	69,88	1169	611,7	552,7	4852	426,0
La	1,527	1,474	1,055	2,126	21,79	4,522	4,001	3,851	4,796	4,254
Ce	2,847	2,774	1,929	4,089	55,29	8,889	7,982	7,788	8,788	8,587
Pr	0,353	0,345	0,248	0,499	7,523	1,291	1,158	1,121	1,212	1,038
Nd	1,625	1,470	1,093	2,300	36,06	6,874	6,205	5,839	6,414	4,638
Sm	0,307	0,256	0,214	0,426	8,738	1,745	1,525	1,446	1,644	0,881
Eu	0,510	0,463	0,368	0,687	2,487	1,125	1,048	0,981	0,972	1,562
Gd	0,275	0,261	0,219	0,422	7,863	1,778	1,497	1,425	1,882	1,003
Tb	0,034	0,027	0,025	0,050	1,228	0,247	0,199	0,196	0,269	0,096
Dy	0,189	0,149	0,140	0,289	8,553	1,521	1,258	1,191	1,871	0,545
Ho	0,034	0,026	0,026	0,055	1,881	0,310	0,238	0,227	0,384	0,095
Er	0,087	0,068	0,062	0,140	5,644	0,854	0,629	0,630	1,057	0,265
Tm	0,012	0,009	0,008	0,017	0,874	0,120	0,091	0,089	0,161	0,033
Yb	0,073	0,053	0,049	0,135	5,930	0,801	0,601	0,568	1,050	0,216
Lu	0,012	0,009	0,009	0,022	0,999	0,135	0,101	0,095	0,176	0,037
Hf	0,058	0,047	0,048	0,034	0,236	0,530	0,477	0,513	0,141	0,101
Ta	0,013	0,090	0,031	0,003	0,067	0,015	0,070	0,017	0,009	0,094
Pb	1,124	1,184	0,934	1,921	1,365	4,360	4,944	4,331	6,205	2,811
Th	0,016	0,014	0,011	0,042	2,819	0,005	0,007	0,006	0,013	0,040
U	0,012	0,009	0,007	0,049	1,694	0,009	0,010	0,008	0,011	0,033
La _n	6,442	6,218	4,451	8,971	91,92	19,08	16,88	16,25	20,24	17,95
Sm _n	2,004	1,673	1,396	2,784	57,11	11,41	9,970	9,448	10,74	5,759
Lu _n	0,464	0,352	0,352	0,863	39,32	5,327	3,969	3,743	6,937	1,472
Eu _n	8,799	7,991	6,346	11,84	42,88	19,40	18,07	16,91	16,77	26,94
(La/Sm) _n	3,214	3,716	3,188	3,222	1,609	1,673	1,693	1,720	1,883	3,117
(La/Lu) _n	13,90	17,66	12,63	10,39	2,338	3,582	4,254	4,341	2,917	12,20
Eu*	1,671	1,473	1,230	2,418	47,69	10,03	8,627	8,192	9,952	5,320
Eu _n /Eu*	5,265	5,426	5,159	4,898	0,899	1,934	2,094	2,064	1,685	5,063

Tableau IV-1a : Concentrations en éléments en trace (en ppm) des éclogites NOK10a et NOK10d mesurées en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II). Les concentrations mesurées dans les roches totale lessivées et les lessivats sont également reportées.

	grenats lessivés										grenats non lessivés				
	NOK10a					NOK10d					NOK10a				
	gt 10aA'	gt 10aE	gt 10aC	gt 10aD	gt 10a	gt 10dB	gt 10dC	gt 10dD	gt 10d	gt 10aA'	gt 10aC	gt 10aD	gt 10aE	gt 10a	
Rb	0,042	0,060	0,039	0,042	0,030	0,236	0,197	0,087	0,096	0,060	0,056	0,056	0,072	0,061	
Sr	4,323	2,980	3,686	2,339	3,050	14,23	8,232	5,936	12,13	4,326	3,881	2,568	2,979	2,971	
Y	2,614	2,493	2,534	2,391	1,134	27,88	26,22	24,67	7,628	2,826	2,780	2,721	2,860	1,726	
Zr	4,278	4,571	4,414	4,280	2,089	17,82	18,60	20,61	7,914	3,791	3,866	3,749	3,859	2,194	
Nb	0,032	0,036	0,036	0,041	0,036	0,028	0,036	0,020	0,040	0,028	0,031	0,035	0,029	0,024	
Cs	0,000	0,002	0,001	0,002	0,002	0,009	0,002	0,003	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,004	
Ba	10,48	9,128	8,792	8,710	8,830	28,74	14,30	12,84	18,56	12,36	10,95	10,59	11,00	10,12	
La	0,025	0,030	0,028	0,025	0,023	0,070	0,058	0,050	0,077	0,024	0,027	0,032	0,027	0,107	
Ce	0,104	0,089	0,101	0,085	0,073	0,202	0,173	0,131	0,173	0,111	0,111	0,106	0,100	0,756	
Pr	0,057	0,049	0,055	0,047	0,024	0,083	0,077	0,065	0,036	0,061	0,060	0,055	0,055	0,043	
Nd	0,714	0,661	0,688	0,610	0,293	1,163	1,151	1,047	0,397	0,774	0,766	0,707	0,751	0,500	
Sm	0,464	0,443	0,449	0,409	0,180	1,371	1,333	1,226	0,386	0,502	0,496	0,468	0,503	0,332	
Eu	0,824	0,773	0,791	0,718	0,313	1,144	1,119	1,005	0,317	0,887	0,871	0,818	0,873	0,553	
Gd	0,674	0,651	0,645	0,608	0,262	3,167	3,049	2,803	0,920	0,725	0,708	0,685	0,736	0,458	
Tb	0,096	0,095	0,094	0,088	0,037	0,630	0,603	0,538	0,174	0,103	0,102	0,099	0,106	0,066	
Dy	0,606	0,618	0,570	0,542	0,229	4,700	4,582	4,108	1,302	0,645	0,621	0,608	0,681	0,407	
Ho	0,114	0,118	0,104	0,104	0,041	1,037	0,993	0,912	0,285	0,121	0,113	0,115	0,129	0,074	
Er	0,274	0,269	0,248	0,247	0,108	2,849	2,842	2,516	0,846	0,295	0,275	0,281	0,304	0,193	
Tm	0,037	0,037	0,033	0,033	0,014	0,432	0,421	0,387	0,128	0,039	0,036	0,037	0,042	0,026	
Yb	0,237	0,241	0,217	0,208	0,092	2,909	2,812	2,538	0,834	0,253	0,238	0,234	0,268	0,161	
Lu	0,040	0,042	0,036	0,034	0,015	0,501	0,475	0,446	0,139	0,043	0,039	0,039	0,046	0,028	
Hf	0,121	0,125	0,110	0,113	0,057	0,352	0,356	0,381	0,159	0,107	0,096	0,099	0,105	0,056	
Ta	0,024	0,031	0,014	0,064	0,377	0,041	0,013	0,013	0,047	0,021	0,012	0,056	0,026	0,127	
Pb	0,052	0,085	0,082	0,113	0,097	0,165	0,109	0,111	0,136	0,100	0,176	0,204	0,125	0,273	
Th	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,005	
U	0,008	0,007	0,006	0,006	0,004	0,001	0,001	0,000	0,003	0,008	0,007	0,007	0,008	0,014	
La _n	0,104	0,128	0,120	0,105	0,098	0,295	0,247	0,210	0,325	0,100	0,114	0,133	0,116	0,452	
Sm _n	3,034	2,892	2,934	2,676	1,180	8,961	8,712	8,012	2,525	3,279	3,242	3,059	3,288	2,169	
Lu _n	1,591	1,640	1,409	1,353	0,592	19,72	18,72	17,57	5,469	1,687	1,550	1,542	1,816	1,095	
Eu _n	14,21	13,33	13,63	12,38	5,404	19,73	19,30	17,32	5,464	15,29	15,02	14,10	15,05	9,527	
(La/Sm) _n	0,034	0,044	0,041	0,039	0,083	0,033	0,028	0,026	0,129	0,030	0,035	0,044	0,035	0,208	
(La/Lu) _n	0,065	0,078	0,085	0,077	0,165	0,015	0,013	0,012	0,059	0,059	0,073	0,086	0,064	0,413	
Eu*	3,157	3,031	3,036	2,816	1,228	12,19	11,77	10,83	3,502	3,403	3,343	3,198	3,435	2,199	
Eu _n /Eu*	4,501	4,400	4,489	4,397	4,399	1,619	1,639	1,600	1,560	4,493	4,494	4,409	4,381	4,332	

Tableau IV-1b : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de fractions de grenat des échantillons NOK10a et NOK10d lessivés, non lessivés et des lessivats mesurées en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

grenats non lessivés				lessivats des grenats									
NOK10d				NOK10a					NOK10d				
gt 10dB	gt 10dC	gt 10dD	gt 10d	gt 10aA'L	gt 10aCL	gt 10aEL	gt 10aDL	gt 10aL	gt 10dL	gt 10dCL	gt 10dBL	gt 10dDL	
Rb	0,367	0,258	0,099	0,165	0,177	0,162	0,129	0,138	0,071	0,301	0,568	0,991	0,155
Sr	14,21	8,700	5,733	9,124	4,346	5,072	2,975	3,990	2,062	8,120	11,08	14,14	4,827
Y	27,69	33,40	28,28	13,82	4,262	4,280	4,555	4,765	2,017	22,07	69,96	26,76	44,37
Zr	13,29	14,23	15,24	7,582	0,487	0,523	0,572	0,461	1,052	5,145	2,847	1,462	1,878
Nb	0,023	0,030	0,016	0,037	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	0,006	n.d.	n.d.	n.d.
Cs	0,011	0,003	0,003	0,008	0,004	0,004	0,002	0,004	0,004	0,012	0,005	0,022	0,002
Ba	37,21	19,69	13,77	20,19	25,12	24,14	19,64	22,21	8,115	29,73	47,14	77,57	17,93
La	0,067	0,064	0,049	0,109	0,017	0,018	0,014	0,073	0,135	0,179	0,089	0,051	0,047
Ce	0,200	0,217	0,155	0,480	0,155	0,172	0,150	0,236	1,049	1,079	0,442	0,195	0,265
Pr	0,083	0,102	0,079	0,048	0,083	0,091	0,084	0,104	0,044	0,074	0,231	0,085	0,145
Nd	1,197	1,559	1,282	0,601	1,180	1,243	1,164	1,304	0,533	0,984	3,635	1,360	2,326
Sm	1,400	1,812	1,488	0,651	0,755	0,783	0,782	0,832	0,346	1,113	4,250	1,539	2,656
Eu	1,166	1,502	1,223	0,522	1,313	1,365	1,332	1,434	0,608	0,884	3,450	1,268	2,196
Gd	3,241	4,141	3,402	1,553	1,070	1,091	1,129	1,168	0,493	2,600	9,702	3,597	6,073
Tb	0,637	0,796	0,641	0,290	0,147	0,152	0,158	0,165	0,071	0,490	1,774	0,670	1,100
Dy	4,752	6,022	4,869	2,195	0,903	0,934	0,967	1,021	0,426	3,653	13,35	5,004	8,260
Ho	1,044	1,305	1,069	0,481	0,168	0,170	0,182	0,188	0,081	0,783	2,896	1,077	1,770
Er	2,906	3,769	3,011	1,414	0,432	0,439	0,465	0,492	0,207	2,361	8,483	3,178	5,221
Tm	0,440	0,560	0,459	0,215	0,057	0,058	0,064	0,066	0,027	0,350	1,269	0,476	0,779
Yb	2,952	3,721	3,005	1,403	0,361	0,365	0,396	0,398	0,172	2,318	8,344	3,158	5,086
Lu	0,507	0,634	0,524	0,237	0,059	0,061	0,067	0,069	0,030	0,391	1,439	0,537	0,872
Hf	0,295	0,308	0,319	0,125	0,011	0,012	0,015	0,011	0,025	0,085	0,063	0,025	0,040
Ta	0,034	0,013	0,012	0,075	0,001	0,002	0,002	0,003	0,004	0,006	0,013	0,005	0,007
Pb	0,181	0,161	0,159	0,209	0,426	0,746	0,312	0,768	0,379	0,258	0,426	0,256	0,373
Th	0,000	0,001	0,001	0,009	0,003	0,004	0,003	0,004	0,005	0,013	0,002	0,001	0,001
U	0,001	0,001	0,000	0,007	0,012	0,013	0,011	0,012	0,007	0,003	0,003	0,001	0,002
La _n	0,281	0,268	0,208	0,460	0,073	0,077	0,061	0,310	0,570	0,754	0,377	0,217	0,198
Sm _n	9,151	11,84	9,725	4,257	4,937	5,118	5,113	5,438	2,262	7,275	27,78	10,06	17,36
Lu _n	19,97	24,95	20,65	9,318	2,342	2,411	2,624	2,709	1,172	15,40	56,66	21,16	34,34
Eu _n	20,10	25,89	21,09	9,008	22,63	23,53	22,96	24,72	10,48	15,24	59,48	21,86	37,86
(La/Sm) _n	0,031	0,023	0,021	0,108	0,015	0,015	0,012	0,057	0,252	0,104	0,014	0,022	0,011
(La/Lu) _n	0,014	0,011	0,010	0,049	0,031	0,032	0,023	0,114	0,486	0,049	0,007	0,010	0,006
Eu*	12,46	16,00	13,14	5,907	5,073	5,213	5,303	5,562	2,330	9,963	37,495	13,779	23,45
Eu _r /Eu*	1,613	1,619	1,605	1,525	4,461	4,514	4,330	4,445	4,496	1,530	1,586	1,586	1,614

Tableau IV-1b (suite) : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de fractions de grenat des échantillons NOK10a et NOK10d non lessivés, lessivés et des lessivats mesurés en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Fractions minérales NOK10d										Fractions minérales NOK10a																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
symplectites										épidote																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
symplectites lessivées					symplectites non lessivées					épidote non lessivée					épidote lessivées 1					épidote lessivées 2					épidote- lessivat 1					épidote- lessivat 2					disthène non lessivé					disthène lessivé 1					disthène lessivé 2					disthène- lessivat 1					disthène- lessivat 2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
Rb	1,551	4,284	53,635	0,397	0,057	0,151	0,094	0,065	0,665	0,054	0,088	0,046	0,067	1,927	1,119	Sr	538,6	667,5	2994,7	340,2	137,9	5983	5925	4100	5314	8375	188,5	93,31	84,35	1053	5174	Y	1,566	2,928	27,521	0,321	0,419	2,813	2,758	2,262	2,761	3,816	0,096	0,044	0,041	0,762	2,737	Zr	10,30	9,453	15,490	2,664	4,002	0,967	0,934	0,830	0,314	0,865	0,298	0,271	0,237	0,220	1,845	Nb	0,303	0,287	n.d.	0,135	0,506	0,020	0,022	0,018	0,000	0,002	0,012	0,006	0,012	0,001	0,017	0,082	0,041	Cs	0,010	0,025	0,293	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,019	0,003	0,005	0,004	0,004	0,082	0,004	0,041	Ba	330,0	677,4	6951	137,5	12,54	52,52	43,19	35,31	130,3	35,58	19,95	12,44	14,82	301,4	265,7	La	2,000	2,931	19,73	0,945	1,239	7,264	7,041	5,539	7,898	10,79	0,351	0,200	0,111	4,174	11,85	Ce	4,230	6,001	37,98	2,365	4,715	12,13	11,64	9,224	14,32	18,85	0,913	0,304	0,216	16,13	34,28	Pr	0,625	0,886	5,590	0,404	0,888	1,255	1,214	0,963	1,386	1,907	0,057	0,025	0,019	0,729	1,887	Nd	3,230	4,602	29,38	1,820	4,432	4,856	4,703	3,717	5,321	7,117	0,237	0,097	0,087	3,067	7,411	Sm	0,739	1,048	6,627	0,285	0,676	0,737	0,718	0,567	0,762	1,054	0,042	0,021	0,017	0,569	1,249	Eu	0,441	0,627	3,980	0,324	0,741	1,749	1,710	1,397	1,762	2,573	0,063	0,028	0,024	0,435	1,914	Gd	0,577	0,868	6,118	0,167	0,353	0,661	0,647	0,534	0,667	0,912	0,026	0,014	0,008	0,275	0,854	Tb	0,070	0,109	0,821	0,017	0,031	0,092	0,090	0,074	0,089	0,120	0,003	0,002	0,001	0,029	0,100	Dy	0,383	0,637	5,209	0,083	0,133	0,550	0,541	0,432	0,527	0,727	0,026	0,012	0,015	0,133	0,552	Ho	0,066	0,119	1,063	0,012	0,017	0,105	0,104	0,085	0,097	0,134	0,004	0,002	0,001	0,022	0,105	Er	0,167	0,323	3,129	0,032	0,036	0,262	0,258	0,217	0,245	0,342	0,009	0,005	0,004	0,061	0,244	Tm	0,022	0,045	0,447	0,004	0,004	0,033	0,033	0,028	0,032	0,043	0,001	0,001	0,001	0,007	0,031	Yb	0,142	0,284	2,859	0,029	0,025	0,187	0,183	0,149	0,182	0,256	0,006	0,003	0,003	0,043	0,173	Lu	0,024	0,047	0,468	0,005	0,004	0,026	0,025	0,023	0,027	0,037	0,001	0,001	0,001	0,007	0,027	Hf	0,636	0,626	0,442	0,106	0,193	0,023	0,024	0,022	0,007	0,018	0,009	0,008	0,008	0,006	0,062	Ta	0,021	0,020	0,012	0,012	0,176	0,007	0,008	0,019	0,001	0,001	0,029	0,003	0,030	0,002	0,005	Pb	1,979	3,034	22,08	0,487	0,245	6,901	5,903	4,837	14,96	9,305	0,933	0,451	0,800	13,56	7,302	Th	0,004	0,005	0,035	0,025	0,076	0,024	0,022	0,018	0,035	0,040	0,007	0,002	0,004	0,177	0,156	U	0,005	0,009	0,082	0,011	0,026	0,034	0,031	0,026	0,059	0,051	0,002	0,001	0,000	0,143	0,090	La _n	8,439	12,37	83,26	3,987	5,226	30,65	29,71	23,37	33,33	45,54	1,483	0,842	0,470	17,61	49,98	Sm _n	4,831	6,850	43,31	1,862	4,419	4,816	4,696	3,703	4,980	6,888	0,275	0,140	0,110	3,717	8,161	Lu _n	0,943	1,860	18,41	0,194	0,155	1,016	0,990	0,890	1,058	1,437	0,053	0,021	0,032	0,258	1,080	Eu _n	7,601	10,80	68,62	5,586	12,78	30,15	29,48	24,09	30,37	44,36	1,086	0,488	0,419	7,504	32,99	(La/Sm) _n	1,747	1,805	1,922	2,141	1,183	6,364	6,327	6,311	6,692	6,612	5,387	6,016	4,250	4,738	6,124	(La/Lu) _n	8,947	6,649	4,523	20,55	33,64	30,16	30,01	26,25	31,48	31,69	27,83	39,17	14,75	68,24	46,30	Eu*	3,819	5,536	36,54	1,339	3,068	4,017	3,921	3,151	4,113	5,663	0,200	0,104	0,076	2,528	6,158	Eu _n /Eu*	1,990	1,951	1,878	4,174	4,166	7,506	7,519	7,644	7,384	7,833	5,426	4,713	5,543	2,968	5,358

Tableau IV-1c : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de fractions de symplectite, épidote et disthène des échantillons NOK10a et NOK10d non lessivés, lessivés et des lessivats mesurés en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Phengites non lessivées																					
Phengites NOK10a										Phengites NOK10d											
Phengites 1					Phengites 2					Phengites 3											
2+a	2+b	4-b	1-a	2-a	2-b	4-a	1-b	2+a	2+are	2+b	2+bre	2+c	4+a	4+b	4+c	4+cre	4+d	4+dre			
Rb	19,85	20,83	21,03	19,79	20,19	19,80	23,72	16,38	19,45	33,07	36,39	34,07	27,28	26,41	34,64	41,97	35,93	36,83	34,05	37,56	33,39
Sr	1003	1161	1176	831,4	984,9	1080	1228	1263	1123	1280	1188	1089	1381	1384	1194	1175	1233	1256	1189	1108	1082
Y	0,069	0,074	0,072	0,092	0,049	0,046	0,067	0,279	0,538	0,122	0,154	0,180	0,083	0,116	0,223	0,142	0,109	0,184	0,175	0,204	0,194
Zr	0,616	0,522	0,750	0,575	0,616	0,540	1,104	0,595	0,540	1,982	2,295	2,390	1,799	2,875	2,096	2,722	2,129	1,955	1,741	1,920	2,020
Nb	0,325	0,359	0,385	0,275	0,329	0,339	0,358	0,298	0,308	0,193	0,239	0,239	0,165	0,150	0,236	0,389	0,316	0,303	0,367	0,344	0,297
Cs	0,073	0,075	0,067	0,075	0,068	0,063	0,080	0,061	0,067	0,230	0,199	0,172	0,150	0,148	0,272	0,233	0,177	0,216	0,219	0,195	0,171
Ba	6958	7134	7431	7264	7390	7246	8426	5798	7185	6121	8582	6327	7612	5490	5814	8663	8163	8147	6132	8132	6073
La	0,368	0,592	0,205	0,352	0,838	0,218	0,205	0,834	0,435	0,223	0,405	0,319	0,244	0,211	0,303	0,993	0,953	0,561	0,594	0,992	0,586
Ce	0,744	1,747	0,456	0,441	1,487	0,074	0,170	1,282	0,607	0,137	0,648	0,464	0,368	0,249	0,433	1,684	0,813	0,952	0,907	2,916	0,877
Pr	0,047	0,057	0,011	0,028	0,149	0,006	0,014	0,135	0,072	0,017	0,071	0,057	0,039	0,032	0,056	0,195	0,084	0,119	0,112	0,225	0,106
Nd	0,191	0,217	0,078	0,130	0,499	0,045	0,102	0,528	0,296	0,123	0,393	0,302	0,217	0,175	0,305	0,735	0,394	0,617	0,518	0,993	0,541
Sm	0,047	0,052	0,040	0,054	0,040	0,039	0,048	0,097	0,086	0,052	0,108	0,096	0,068	0,062	0,090	0,110	0,091	0,146	0,118	0,183	0,140
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0,162	0,196	0,157	0,192	0,178	0,157	0,174	0,198	0,269	0,124	0,379	0,289	0,330	0,236	0,235	0,390	0,391	0,320	0,240	0,427	0,367
Tb	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,008	0,012	0,003	0,007	0,006	0,003	0,003	0,006	0,006	0,005	0,009	0,008	0,012	0,009
Dy	0,010	0,016	0,017	0,018	0,010	0,007	0,017	0,061	0,088	0,033	0,037	0,032	0,019	0,021	0,042	0,032	0,026	0,050	0,046	0,054	0,044
Ho	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,009	0,019	0,003	0,004	0,004	0,002	0,002	0,006	0,004	0,003	0,005	0,006	0,007	0,005
Er	0,008	0,008	0,011	0,008	0,009	0,007	0,009	0,027	0,059	0,011	0,014	0,014	0,007	0,006	0,019	0,013	0,011	0,014	0,017	0,017	0,011
Tm	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004	0,010	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,003	0,002	0,002
Yb	0,006	0,004	0,007	0,008	0,003	0,004	0,007	0,019	0,057	0,006	0,007	0,008	0,003	0,003	0,016	0,007	0,003	0,007	0,009	0,006	0,006
Lu	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,006	0,010	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,005	0,002	0,003	0,003	0,005	0,002	0,002
Hf	0,019	0,018	0,022	0,018	0,020	0,017	0,030	0,017	0,020	0,086	0,085	0,096	0,067	0,085	0,088	0,085	0,075	0,076	0,078	0,078	0,089
Ta	0,068	0,033	0,071	0,102	0,275	0,193	8,048	0,150	0,039	0,115	0,343	0,052	0,142	0,037	0,044	0,089	0,081	0,026	0,051	0,050	0,297
Pb	1,736	1,739	1,252	1,254	1,374	1,559	1,445	1,403	1,086	5,172	4,931	4,503	4,921	4,897	4,547	4,524	4,706	4,839	4,773	4,519	4,267
Th	0,009	0,012	0,004	0,007	0,005	0,003	0,008	0,007	0,004	0,009	0,003	0,004	0,002	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003	0,005	0,002	0,004
U	0,007	0,008	0,004	0,009	0,005	0,004	0,008	0,008	0,007	0,005	0,001	0,004	0,001	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,005	0,002	0,003
La _n	1,554	2,496	0,866	1,484	3,536	0,918	0,867	3,518	1,836	0,941	1,709	1,346	1,031	0,892	1,278	4,191	4,023	2,366	2,504	4,185	2,475
Ce _n	1,216	2,855	0,745	0,720	2,430	0,120	0,277	2,094	0,991	0,225	1,059	0,759	0,601	0,407	0,707	2,751	1,329	1,555	1,482	4,765	1,433
Sm _n	0,309	0,339	0,260	0,354	0,262	0,257	0,313	0,632	0,564	0,342	0,709	0,629	0,444	0,403	0,590	0,721	0,597	0,957	0,773	1,199	0,915
Lu _n	0,103	0,119	0,155	0,139	0,102	0,114	0,171	0,232	0,387	0,158	0,122	0,105	0,084	0,072	0,190	0,091	0,101	0,101	0,210	0,076	0,096
Ce _n /Ce*	1,185	1,844	1,522	0,810	0,951	0,245	0,546	0,849	0,763	0,403	0,862	0,781	0,836	0,664	0,756	0,880	0,541	0,859	0,805	1,453	0,799
(La/Sm) _n	5,021	7,354	3,332	4,194	13,49	3,572	2,774	5,564	3,257	2,752	2,410	2,139	2,322	2,214	2,164	5,817	6,736	2,473	3,239	3,490	2,706
(La/Lu) _n	15,15	20,89	5,583	10,69	34,65	8,068	5,071	15,13	4,747	5,954	14,06	12,85	12,28	12,37	6,720	46,20	39,78	23,54	11,94	55,25	25,78

Tableau IV-1d : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d non lessivées, lessivées et des lessivats mesurées en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Phengites lessivées en HCl 2.5N																				
Phengites NOK10a										Phengites NOK10d										
Phengites 1					Phengites 2					Phengites 3			Phengites 3							
2+a	2+b	4-b	1-a	2-a	2-b	4-a	1-b	1-b	1-	2+a	2+are	2+b	2+bre	2+c	4+a	4+b	4+c	4+cre	4+d	4+dre
19,48	20,79	20,86	18,55	20,14	19,65	23,33	17,26	19,46	29,98	35,18	33,02	26,51	25,60	31,99	39,77	35,23	36,44	33,54	37,40	32,36
965,9	1169	1140	805,1	995,1	1075	1208	1297	1118	1221	1141	1069	1340	1350	1168	1144	1209	1217	1162	1081	1040
0,051	0,061	0,052	0,072	0,046	0,042	0,058	0,271	0,093	0,104	0,105	0,149	0,058	0,098	0,169	0,102	0,083	0,127	0,137	0,151	0,156
0,677	0,577	0,841	0,611	0,658	0,558	1,258	0,670	0,565	2,065	2,276	2,475	1,782	2,976	2,126	2,716	2,136	1,921	1,723	1,926	2,066
0,363	0,405	0,445	0,306	0,349	0,368	0,412	0,341	0,327	0,204	0,258	0,250	0,179	0,158	0,245	0,422	0,344	0,328	0,382	0,379	0,309
0,066	0,067	0,060	0,063	0,064	0,061	0,076	0,062	0,064	0,186	0,194	0,168	0,144	0,145	0,229	0,194	0,169	0,209	0,216	0,191	0,167
6724	7038	7196	6789	7364	7173	7998	5983	7126	5617	8321	6183	7413	5366	5657	8475	8088	8074	5922	8120	5949
0,132	0,163	0,127	0,299	0,664	0,206	0,161	0,674	0,239	0,191	0,277	0,260	0,165	0,153	0,267	0,279	0,785	0,353	0,470	0,521	0,459
0,195	0,220	0,164	0,205	1,336	0,039	0,069	1,042	0,344	0,084	0,317	0,329	0,161	0,134	0,359	0,347	0,293	0,503	0,685	0,871	0,577
0,012	0,010	0,005	0,020	0,122	0,004	0,007	0,108	0,031	0,012	0,043	0,045	0,022	0,019	0,048	0,047	0,041	0,071	0,084	0,109	0,076
0,080	0,069	0,063	0,102	0,421	0,037	0,082	0,441	0,133	0,105	0,259	0,245	0,140	0,114	0,263	0,275	0,238	0,398	0,392	0,568	0,401
0,041	0,039	0,035	0,050	0,040	0,040	0,045	0,091	0,051	0,047	0,080	0,084	0,052	0,048	0,079	0,091	0,076	0,108	0,087	0,148	0,110
n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0,171	0,208	0,170	0,202	0,186	0,168	0,189	0,210	0,228	0,123	0,381	0,288	0,340	0,236	0,228	0,397	0,407	0,306	0,224	0,427	0,354
0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,007	0,002	0,003	0,005	0,005	0,002	0,002	0,005	0,004	0,004	0,006	0,005	0,009	0,006
0,007	0,014	0,015	0,016	0,010	0,007	0,016	0,059	0,014	0,032	0,027	0,027	0,014	0,016	0,033	0,025	0,021	0,037	0,035	0,042	0,034
0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,008	0,003	0,002	0,002	0,003	0,001	0,002	0,004	0,003	0,002	0,003	0,004	0,005	0,004
0,005	0,007	0,009	0,006	0,009	0,007	0,008	0,026	0,008	0,010	0,011	0,011	0,006	0,005	0,014	0,010	0,009	0,010	0,011	0,013	0,009
0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,004	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
0,004	0,003	0,005	0,007	0,003	0,004	0,006	0,017	0,009	0,006	0,005	0,006	0,002	0,003	0,011	0,004	0,002	0,005	0,006	0,005	0,005
0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,005	0,006	0,002	0,004	0,003	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,004	0,002	0,002
0,020	0,019	0,025	0,018	0,020	0,018	0,033	0,019	0,020	0,089	0,091	0,099	0,071	0,089	0,089	0,091	0,081	0,081	0,085	0,084	0,092
0,076	0,036	0,082	0,114	0,291	0,210	9,322	0,172	0,041	0,124	0,372	0,053	0,153	0,039	0,045	0,095	0,087	0,027	0,053	0,055	0,311
0,898	1,065	1,054	0,681	0,793	0,890	1,198	1,121	0,842	4,847	4,480	4,175	4,672	4,714	4,360	4,274	4,557	4,633	4,519	4,335	4,082
0,006	0,006	0,003	0,006	0,005	0,003	0,007	0,005	0,003	0,008	0,003	0,004	0,002	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,003
0,002	0,003	0,004	0,005	0,004	0,004	0,007	0,006	0,004	0,004	0,000	0,003	0,000	0,002	0,003	0,000	0,001	0,000	0,004	0,002	0,003
0,558	0,686	0,536	1,263	2,800	0,871	0,678	2,842	1,007	0,808	1,170	1,098	0,697	0,644	1,127	1,178	3,311	1,488	1,983	2,199	1,935
0,319	0,360	0,268	0,335	2,182	0,063	0,113	1,703	0,563	0,137	0,517	0,538	0,264	0,220	0,587	0,567	0,478	0,822	1,120	1,423	0,943
0,268	0,254	0,231	0,325	0,261	0,259	0,295	0,304	0,330	0,304	0,526	0,547	0,342	0,317	0,514	0,596	0,494	0,703	0,567	0,969	0,719
0,099	0,122	0,160	0,132	0,103	0,118	0,180	0,240	0,096	0,157	0,114	0,094	0,082	0,072	0,157	0,077	0,100	0,092	0,167	0,068	0,090
Ce _n /Ce*	0,927	0,903	0,902	1,068	0,139	0,299	0,856	0,846	0,293	0,639	0,684	0,566	0,518	0,719	0,677	0,256	0,737	0,781	0,850	0,690
(La/Sm) _n	2,082	2,701	2,321	3,891	10,72	3,365	4,761	3,048	2,656	2,225	2,008	2,042	2,033	2,193	1,976	6,702	2,118	3,500	2,270	2,691
(La/Lu) _n	5,612	5,626	3,341	9,584	27,17	7,360	11,85	10,44	5,141	10,29	11,67	8,480	8,936	7,178	15,40	33,13	16,14	11,85	32,42	21,53

Tableau IV-1d (suite) : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d non lessivées, lessivées et des lessivats mesurées en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Lessivats des phengites																									
Phengites NOK10a											Phengites NOK10d														
Phengites 1					Phengites 2			Phengites 3			Phengites														
2+a L	2+b L	2+c L	1+a L	1-a L	2-a L	2-b L	4-a L	1-b L	1-b L	1-L	2+a L	2+areL	2+b L	2+breL	2+cL	4+a L	4+b L	4+c L	4+creL	4+d L	4+dreL				
Rb	22,81	21,15	34,09	22,07	48,51	17,08	32,26	30,08	21,01	21,45	26,20	10,41	19,37	68,33	49,97	55,21	36,21	39,87	99,11	67,63	43,48	41,39	42,20	39,05	40,40
Sr	1299	1104	1603	1397	3167	980,7	1691	1049	822,4	1134	1358	1026	1211	1950	1718	1495	1860	1954	1833	1546	1490	1702	1632	1367	1440
Y	0,217	0,171	0,423	0,196	0,323	0,082	0,346	0,262	0,107	0,094	0,122	0,037	7,291	0,318	0,708	0,810	0,374	0,422	1,554	0,612	0,381	0,839	0,784	0,708	0,713
Zr	0,132	0,107	0,328	0,111	0,296	0,127	0,539	0,278	0,122	0,331	0,131	0,081	0,165	1,037	0,438	0,685	0,335	1,183	1,373	0,275	0,227	0,530	2,034	0,372	0,787
Nb	0,015	0,007	0,057	0,018	0,087	0,014	0,016	0,014	0,012	0,015	0,020	0,005	0,012	0,067	0,021	0,012	0,008	0,010	0,009	0,016	0,016	0,018	0,112	0,015	0,023
Cs	0,130	0,139	0,208	0,107	0,226	0,073	0,226	0,167	0,120	0,093	0,103	0,059	0,103	0,739	0,258	0,256	0,212	0,199	1,321	0,682	0,267	0,303	0,268	0,237	0,190
Ba	8835	7868	11943	8857	18662	6775	12459	11204	7802	8068	11120	4539	8071	11859	11532	9227	9903	7567	9636	10856	8973	8996	9493	8245	6377
La	2,256	3,864	2,054	0,681	1,020	0,300	1,587	0,786	3,628	0,343	0,487	1,926	3,409	0,584	1,849	1,500	1,158	1,191	1,175	9,316	2,767	2,983	2,570	5,497	2,375
Ce	5,138	13,40	9,726	2,233	4,517	0,604	5,872	2,394	3,910	0,464	0,804	2,916	4,578	0,748	4,393	3,186	2,756	2,158	2,219	17,26	6,406	6,176	4,459	22,49	5,190
Pr	0,328	0,412	0,191	0,043	0,086	0,035	0,178	0,092	0,588	0,033	0,058	0,316	0,703	0,067	0,392	0,292	0,229	0,238	0,255	1,924	0,553	0,686	0,556	1,338	0,525
Nd	1,083	1,346	0,775	0,173	0,340	0,130	0,660	0,364	1,746	0,135	0,226	1,119	2,767	0,334	1,906	1,467	1,103	1,195	1,318	6,098	2,069	3,167	2,541	5,067	2,520
Sm	0,098	0,152	0,205	0,067	0,112	0,039	0,151	0,091	0,042	0,036	0,064	0,133	0,627	0,118	0,425	0,350	0,249	0,281	0,376	0,332	0,261	0,599	0,624	0,521	0,557
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0,097	0,106	0,192	0,077	0,158	0,044	0,128	0,106	0,054	0,043	0,076	0,123	0,883	0,142	0,353	0,319	0,209	0,241	0,403	0,307	0,224	0,487	0,483	0,429	0,456
Tb	0,007	0,007	0,014	0,005	0,004	0,001	0,011	0,006	0,002	0,002	0,004	0,012	0,165	0,009	0,034	0,028	0,016	0,019	0,043	0,027	0,018	0,049	0,049	0,041	0,041
Dy	0,032	0,032	0,069	0,028	0,043	0,006	0,062	0,036	0,007	0,008	0,025	0,074	1,211	0,039	0,154	0,143	0,079	0,091	0,274	0,114	0,079	0,206	0,225	0,170	0,182
Ho	0,006	0,006	0,017	0,006	0,007	0,001	0,012	0,007	0,002	0,003	0,005	0,014	0,262	0,008	0,024	0,027	0,011	0,012	0,055	0,017	0,011	0,027	0,037	0,024	0,025
Er	0,025	0,016	0,047	0,024	0,033	0,005	0,046	0,023	0,007	0,007	0,016	0,037	0,823	0,020	0,051	0,069	0,024	0,030	0,157	0,050	0,023	0,058	0,110	0,050	0,050
Tm	0,004	0,003	0,007	0,004	0,004	0,001	0,006	0,004	0,002	0,001	0,003	0,005	0,124	0,003	0,006	0,009	0,003	0,003	0,024	0,006	0,002	0,007	0,021	0,005	0,005
Yb	0,020	0,013	0,036	0,020	0,027	0,005	0,037	0,020	0,008	0,005	0,013	0,030	0,783	0,011	0,035	0,051	0,014	0,011	0,150	0,035	0,013	0,030	0,064	0,022	0,026
Lu	0,003	0,003	0,007	0,003	0,006	0,001	0,008	0,005	0,002	0,002	0,003	0,005	0,121	0,004	0,005	0,008	0,003	0,002	0,025	0,007	0,003	0,005	0,023	0,004	0,004
Hf	0,008	0,007	0,022	0,008	0,018	0,008	0,027	0,012	0,010	0,011	0,013	0,005	0,009	0,059	0,023	0,035	0,020	0,028	0,049	0,021	0,015	0,020	0,110	0,019	0,025
Ta	0,003	0,012	0,020	0,003	0,014	0,010	0,014	0,010	0,012	0,009	0,015	0,002	0,007	0,020	0,015	0,016	0,015	0,008	0,016	0,021	0,015	0,017	0,021	0,010	0,011
Pb	8,443	6,877	6,390	2,456	5,904	3,455	4,646	6,009	10,67	9,021	3,006	3,326	4,782	8,887	10,02	11,11	7,795	7,964	9,101	7,439	6,300	7,242	8,828	6,280	5,960
Th	0,036	0,057	0,067	0,010	0,023	0,004	0,056	0,012	0,006	0,005	0,014	0,018	0,021	0,017	0,004	0,007	0,003	0,005	0,005	0,006	0,004	0,007	0,028	0,005	0,007
U	0,020	0,023	0,039	0,012	0,036	0,007	0,047	0,032	0,013	0,015	0,015	0,025	0,068	0,019	0,004	0,016	0,007	0,004	0,009	0,010	0,010	0,010	0,025	0,010	0,008
La _n	9,519	16,30	8,665	2,873	4,303	1,264	6,697	3,315	15,31	1,449	2,055	8,128	14,38	2,463	7,800	6,330	4,886	5,027	4,956	39,31	11,68	12,59	10,84	23,19	10,02
Ce _n	8,395	21,894	15,892	3,649	7,381	0,988	9,595	3,912	6,389	0,758	1,313	4,765	7,480	1,222	7,178	5,207	4,502	3,527	3,626	28,206	10,467	10,091	7,285	36,747	8,481
Sm _n	0,641	0,990	1,341	0,436	0,731	0,257	0,990	0,595	0,277	0,238	0,420	0,872	4,095	0,773	2,781	2,287	1,627	1,838	2,455	2,169	1,707	3,912	4,076	3,402	3,643
Lu _n	0,128	0,100	0,287	0,122	0,241	0,035	0,307	0,198	0,086	0,064	0,117	0,182	4,783	0,169	0,211	0,317	0,103	0,073	0,999	0,256	0,114	0,198	0,890	0,151	0,164
Ce _n /Ce*	1,294	2,121	2,978	2,197	2,837	1,206	2,238	1,826	0,594	0,845	0,986	0,832	0,687	0,771	1,204	1,107	1,235	0,936	0,949	0,947	1,196	1,019	0,873	1,972	1,091
(La/Sm) _n	14,85	16,47	6,464	6,595	5,890	4,923	6,766	5,570	55,35	6,087	4,893	9,320	3,512	3,186	2,805	2,768	3,002	2,735	2,019	18,13	6,841	3,217	2,660	6,817	2,751
(La/Lu) _n	74,63	162,8	30,21	23,46	17,85	36,26	21,83	16,78	177,4	22,71	17,64	44,74	3,007	14,55	37,04	19,94	47,29	68,95	4,963	153,5	102,4	63,72	12,18	153,13	61,15

Tableau IV-1d (suite) : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d non lessivés, lessivés et des lessivats mesurés en mode liquide à l'ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Analyses in situ de minéraux de l'échantillon NOK10a

	omphacite-foliation			symplectites de la foliation			grenat			zones d'altération dans les grenats				
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,678	0,324	n.d.	n.d.
Rb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	102,4	2,519	1,859	33,31	3,631
Sr	25,99	39,12	n.d.	n.d.	293,3	98,89	n.d.	0,289	0,302	1,233	1,781	1,685	1,143	1,779
Y	n.d.	n.d.	0,038	0,073	0,073	n.d.	0,043	1,834	1,161	2,298	2,309	2,841	3,204	3,457
Zr	2,174	2,748	n.d.	1,102	1,102	1,813	1,447	8,857	2,895	0,026	0,078	0,013	0,011	0,002
Nb	0,012	0,052	n.d.	n.d.	n.d.	0,011	n.d.	0,063	0,007	n.d.	0,269	0,136	n.d.	n.d.
Cs	n.d.	n.d.	n.d.	0,083	0,083	0,210	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,464	0,836	n.d.	1,003
Ba	0,291	0,165	n.d.	75,15	75,15	79,81	76,92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La	n.d.	n.d.	n.d.	0,072	0,072	0,022	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce	n.d.	n.d.	0,030	0,157	0,157	n.d.	n.d.	n.d.	0,058	n.d.	0,036	0,036	n.d.	0,315
Pr	n.d.	n.d.	0,064	0,012	0,012	0,033	n.d.	0,033	0,033	n.d.	0,039	0,022	0,014	0,080
Nd	0,039	n.d.	n.d.	0,018	0,018	n.d.	0,091	0,276	n.d.	n.d.	n.d.	0,326	n.d.	0,603
Sm	0,103	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,021	0,419	0,478	n.d.	0,329	0,577	n.d.	0,239
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	0,088	0,088	n.d.	0,029	0,583	0,522	n.d.	0,575	0,512	n.d.	0,666
Gd	n.d.	n.d.	0,007	0,099	0,099	0,211	0,092	0,774	0,326	n.d.	0,523	0,606	n.d.	0,380
Tb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,070	n.d.	0,093	0,046	n.d.	0,051
Dy	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,381	n.d.	0,440	0,473	n.d.	0,338
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,124	0,038	n.d.	0,059	0,049	n.d.	0,075
Er	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,133	n.d.	0,238	0,130	n.d.	0,111
Tm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,031	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,288	0,075	n.d.	0,113	0,232	n.d.	0,138
Lu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,015	n.d.	0,024	0,053	n.d.	0,033
Hf	0,120	n.d.	n.d.	0,088	0,088	0,027	0,075	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,033	0,002	0,009
Ta	0,007	0,005	0,007	n.d.	n.d.	n.d.	0,006	n.d.	0,009	n.d.	0,011	0,023	n.d.	0,004
Pb	0,046	0,102	n.d.	0,467	0,467	0,136	0,649	0,105	0,029	0,103	0,070	0,945	0,146	0,076
Th	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	1,489	n.d.	n.d.	0,327	0,327	n.d.	0,014	0,030	0,064	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La _n	n.d.	n.d.	n.d.	0,303	0,303	0,094	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm _n	0,675	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,135	2,742	3,123	n.d.	2,148	3,769	n.d.	1,565
Lu _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,601	n.d.	0,929	2,106	n.d.	1,312
Eu _n	n.d.	n.d.	n.d.	1,524	1,524	n.d.	0,509	10,05	9,003	n.d.	9,912	8,824	n.d.	11,49
(La/Sm) _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(La/Lu) _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,290	3,255	2,354	n.d.	2,347	3,359	n.d.	1,707
Eu _n /Eu*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,753	3,087	3,824	n.d.	4,223	2,627	n.d.	6,729

Tableau IV-2a : Concentrations en éléments en trace (en ppm) d'omphacite, de symplectite, de grenat et de zones d'altération dans les grenats de l'échantillon NOK10a mesurées en mode ponctuel grâce au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Analyses in situ de minéraux de l'échantillon NOK10a

	épidotes des coronites			épidotes de la foliation			diopside-coronite		symplectites des coronites			
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	44,82	205,6	4607	5750	6362	4528	26,80	25,03	26,27	39,49	47,45	22,48
Sr	0,284	0,113	1,818	1,532	1,608	1,582	n.d.	n.d.	0,385	n.d.	n.d.	0,467
Y	2,116	1,814	1,855	0,595	0,642	0,572	2,587	2,019	1,548	1,934	4,175	2,653
Zr	0,141	0,213	0,101	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,033	0,050	0,090	0,023	0,299
Nb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cs	0,697	2,448	18,23	13,22	14,95	21,27	12,85	8,349	2,813	5,287	3,728	0,692
Ba	2,823	4,891	7,174	7,868	6,376	7,707	0,020	0,040	0,354	0,100	0,080	0,089
La	8,064	12,51	9,842	10,20	8,006	10,13	n.d.	0,046	1,364	0,509	0,072	0,535
Ce	0,884	1,922	1,205	0,976	0,728	0,881	n.d.	0,018	0,273	0,189	0,052	0,273
Pr	3,679	12,39	6,030	3,056	2,548	3,266	n.d.	0,023	1,213	0,843	0,148	1,316
Nd	0,545	1,054	0,977	0,243	0,072	0,638	0,026	n.d.	0,225	0,168	0,027	0,372
Sm	0,658	1,059	1,926	0,875	1,131	1,218	0,023	0,035	0,391	0,225	n.d.	0,435
Eu	0,346	0,453	0,364	0,148	0,099	0,671	n.d.	0,044	0,283	0,088	n.d.	0,308
Gd	n.d.	0,033	0,063	0,038	n.d.	0,061	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,027
Tb	0,067	0,083	0,426	0,245	n.d.	0,268	n.d.	0,011	0,107	n.d.	n.d.	0,151
Dy	0,012	n.d.	0,057	0,044	0,046	0,036	n.d.	n.d.	0,018	n.d.	n.d.	0,007
Ho	0,038	n.d.	0,158	n.d.	n.d.	0,079	n.d.	n.d.	0,030	n.d.	n.d.	0,066
Er	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	0,018	n.d.	0,008	n.d.	0,007	0,013	n.d.	0,012
Tm	0,033	0,102	n.d.	0,187	0,108	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,036	0,056
Yb	0,005	n.d.	0,023	0,054	0,029	n.d.	n.d.	n.d.	0,011	0,002	n.d.	n.d.
Lu	0,083	0,116	n.d.	0,073	n.d.	n.d.	0,181	0,142	0,024	0,204	0,317	0,182
Hf	0,013	0,021	0,006	0,005	n.d.	0,006	0,008	0,006	0,005	0,004	0,005	0,006
Ta	0,146	0,614	5,900	8,063	11,57	7,094	0,196	0,103	0,229	0,099	0,142	0,013
Pb	0,089	0,174	0,091	0,026	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	0,054
Th	0,076	0,105	0,029	0,064	0,038	0,062	n.d.	0,023	n.d.	0,048	0,028	0,037
U	11,91	20,64	30,27	33,20	26,90	32,52	0,086	0,170	1,494	0,423	0,337	0,376
La _n	3,561	6,890	6,384	1,589	0,472	4,170	0,169	n.d.	1,472	1,096	0,176	2,431
Sm _n	0,206	n.d.	0,924	2,113	1,122	n.d.	n.d.	n.d.	0,421	0,095	n.d.	n.d.
Lu _n	11,34	18,26	33,21	15,09	19,51	20,99	0,391	0,605	6,738	3,880	n.d.	7,503
Eu _n	3,345	2,995	4,742	20,89	57,05	7,798	0,509	n.d.	1,015	0,386	1,918	0,155
(La/Sm) _n	57,75	n.d.	32,77	15,71	23,97	n.d.	n.d.	n.d.	3,546	4,461	n.d.	n.d.
(La/Lu) _n	2,624	4,547	4,077	1,155	0,476	3,718	n.d.	n.d.	1,424	0,762	n.d.	1,966
Eu*	4,324	4,016	8,145	13,06	40,94	5,646	n.d.	n.d.	4,733	5,092	n.d.	3,817
Eu _v /Eu*												

Tableau IV-2b : Concentrations en éléments en trace (en ppm) d'épidote, de symplectite, et diopside de l'échantillon NOK10a mesurées en mode ponctuel grâce au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Analyses in situ de phengites des échantillons NOK10a et NOK10b

	Phengites NOK10a			Phengites NOK10b							
Rb	17,04	19,20	18,83	14,51	15,30	12,86	17,13	19,52	14,74	15,94	12,58
Sr	1023	773,0	848,9	1591	1519	896,3	1319	1411	1286	1569	1335
Y	n.d.	n.d.	0,117	0,103	0,042	0,072	0,105	0,103	0,066	0,089	0,054
Zr	n.d.	0,198	0,139	0,305	0,338	0,370	0,067	0,065	0,209	0,103	0,134
Nb	0,095	0,120	0,066	0,170	0,258	0,285	0,328	0,170	0,153	0,155	0,126
Cs	n.d.	n.d.	n.d.	0,318	0,202	0,043	0,108	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	4886	5216	4961	4698	4611	3791	4663	6344	4808	5633	4133
La	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hf	0,006	n.d.	n.d.	0,425	0,070	0,057	0,210	n.d.	0,138	n.d.	0,028
Ta	0,022	0,015	0,039	0,108	0,125	0,130	0,139	0,047	0,056	0,081	0,104
Pb	1,001	0,817	1,311	1,091	1,153	0,862	1,224	1,144	1,405	1,528	1,587
Th	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	0,046	0,007	0,026	n.d.	0,004	0,004	0,105
U	n.d.	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	0,003
La _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(La/Sm) _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(La/Lu) _n	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu _n /Eu*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tableau IV-2c : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de phengites de l'échantillon NOK10a mesurées en mode ponctuel grâce au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Analyses in situ de grenats de l'échantillon NOK10d

	grenat I										grenat II		zones d'altération dans les grenats					
	n.d.	0,192	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,046	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,102	n.d.	0,101	0,050	n.d.	0,123	
Rb	n.d.	1,505	1,778	n.d.	0,128	0,013	0,039	0,063	n.d.	0,013	0,050	0,034	0,167	n.d.	36,85	22,49	143,9	115,2
Sr	1,505	28,29	19,58	22,81	20,95	24,96	15,93	18,70	24,64	25,23	25,19	23,54	24,24	46,12	23,74	36,57	34,18	23,98
Y	28,29	16,61	14,46	15,96	12,53	14,99	11,66	14,53	13,11	15,80	14,37	15,01	15,65	7,477	10,70	17,48	14,84	13,95
Zr	16,61	0,015	0,074	0,029	0,012	0,016	0,008	0,023	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	0,006	0,055	0,016
Nb	0,015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cs	n.d.	1,375	11,70	n.d.	0,028	0,005	n.d.	0,028	0,003	n.d.	0,125	0,091	0,033	1,808	9,891	10,88	4,486	6,510
Ba	1,375	0,032	n.d.	0,018	0,023	0,059	0,006	0,039	n.d.	n.d.	0,005	n.d.	n.d.	n.d.	1,039	0,643	2,908	3,536
La	0,032	0,254	0,148	0,119	0,101	0,125	0,105	0,120	0,062	0,099	n.d.	0,149	0,110	n.d.	7,947	3,594	16,30	11,18
Ce	0,254	0,121	0,082	0,101	0,077	0,072	0,073	0,109	0,065	0,091	0,070	0,067	0,073	0,010	0,499	0,317	1,529	1,226
Pr	0,121	1,347	1,451	1,150	1,203	1,504	0,721	1,197	1,223	1,391	1,583	1,195	1,326	0,039	2,468	2,977	6,356	6,622
Nd	1,347	1,664	1,423	1,982	1,157	1,437	1,103	1,578	1,495	1,311	1,615	1,678	1,707	0,309	1,753	2,175	3,317	2,429
Sm	1,664	1,432	1,151	1,273	1,022	1,460	0,764	1,207	1,101	1,017	1,077	1,041	1,156	0,567	2,063	1,960	2,588	2,610
Eu	1,432	3,685	2,793	3,598	2,784	2,859	2,206	3,532	3,396	3,437	3,173	3,739	3,196	1,973	3,578	4,795	3,980	3,556
Gd	3,685	0,619	0,468	0,791	0,428	0,582	0,448	0,666	0,580	0,597	0,570	0,574	0,555	0,778	0,571	0,640	0,823	0,699
Tb	0,619	5,551	3,510	4,200	3,631	4,972	2,935	3,534	4,007	4,534	4,106	4,128	4,326	7,792	4,324	6,431	5,954	6,109
Dy	5,551	0,998	0,710	0,849	0,721	0,920	0,628	0,793	0,876	0,894	0,899	0,864	0,920	1,693	0,810	1,252	1,096	0,859
Ho	0,998	2,980	2,356	3,405	2,038	2,791	1,927	2,991	2,260	2,507	2,628	2,478	2,647	4,274	2,614	3,518	3,036	2,819
Er	2,980	0,439	0,296	0,358	0,373	0,462	0,260	0,300	0,413	0,410	0,372	0,400	0,409	0,576	0,385	0,604	0,585	0,620
Tm	0,439	2,988	2,165	3,080	2,392	3,082	2,089	2,502	2,968	2,854	3,170	2,666	2,816	3,328	2,600	3,842	3,593	2,906
Yb	2,988	0,472	0,410	0,575	0,364	0,494	0,311	0,479	0,438	0,443	0,470	0,410	0,412	0,461	0,548	0,579	0,665	0,628
Lu	0,472	0,331	0,242	0,409	0,218	0,286	0,170	0,204	0,232	0,294	0,217	0,167	0,333	0,107	0,263	0,254	0,390	0,456
Hf	0,331	0,003	0,012	0,004	n.d.	n.d.	0,003	0,001	0,003	0,009	n.d.	0,003	n.d.	0,001	0,005	0,001	0,011	n.d.
Ta	0,003	0,084	0,078	0,024	0,029	0,005	0,022	0,009	n.d.	0,041	n.d.	0,018	0,038	0,039	0,172	0,250	0,576	1,065
Pb	0,084	0,083	0,018	n.d.	0,004	n.d.	n.d.	0,001	0,005	0,022	n.d.	0,012	0,007	0,011	0,002	n.d.	0,013	0,033
Th	0,083	n.d.	0,001	0,015	0,003	n.d.	0,007	n.d.	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	n.d.	0,151	0,008	0,108	0,108
U	n.d.	0,001	0,001	0,015	0,003	n.d.	0,007	n.d.	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	n.d.	0,151	0,008	0,108	0,108
La _n	0,1	n.d.	n.d.	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	n.d.	n.d.	0,0	n.d.	n.d.	n.d.	4,384	2,714	12,27	14,92
Sm _n	10,88	9,300	12,95	7,564	9,394	7,208	10,31	9,772	8,571	10,56	10,97	11,15	11,15	2,0	11,46	14,21	21,68	15,88
Lu _n	18,58	16,14	22,62	14,32	19,44	12,26	18,84	17,26	17,45	18,51	16,14	16,14	16,23	18,1	21,58	22,81	26,17	24,73
Eu _n	24,69	19,84	21,95	17,63	25,17	13,18	20,82	18,98	17,53	18,57	17,95	17,95	19,93	9,8	35,57	33,80	44,62	45,00
(La/Sm) _n	0,012	n.d.	n.d.	0,006	0,013	0,026	0,003	0,016	n.d.	n.d.	0,002	n.d.	n.d.	n.d.	0,383	0,191	0,566	0,940
(La/Lu) _n	0,007	n.d.	n.d.	0,003	0,007	0,013	0,002	0,009	n.d.	n.d.	0,001	n.d.	n.d.	n.d.	0,203	0,119	0,469	0,603
Eu*	14,41	11,45	15,23	10,56	11,65	8,971	13,75	13,15	12,65	13,00	14,58	14,58	13,35	5,8	14,44	18,77	20,52	16,59
Eu _n /Eu*	1,714	1,734	1,441	1,670	2,160	1,469	1,514	1,443	1,386	1,428	1,231	1,231	1,493	1,7	2,464	1,800	2,174	2,713

Tableau IV-2d : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de grenats et zones d'altération dans les grenats de l'échantillon NOK10d mesurées en mode ponctuel grâce au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Analyses in situ d'épidotes de l'échantillon NOK10d

	épidote I (La/Lu)n>100						épidote II (La/Lu)n<100																											
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	La _n	Sm _n	Lu _n	Eu _n	(La/Sm) _n	(La/Lu) _n	Eu*	Eu _n /Eu*
	13,05	6,031	17,58	13,00	0,041	n.d.	2,544	299,1	678,3	108,4	236,9	104,5	61,16	31,66	3,393	10,61	0,747	1,266	0,081	0,598	0,075	0,389	n.d.	36,08	0,254	1,736	1262	683,2	2,942	1055	1,847	429,0	418,6	2,519
	n.d.	8,730	44,60	15,44	n.d.	n.d.	28,05	335,6	683,0	94,17	488,0	115,8	61,72	77,70	8,074	26,43	2,265	2,533	0,127	0,456	0,056	0,423	0,055	35,87	0,420	2,002	1416	757,1	2,210	1064	1,870	640,7	567,6	1,875
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	n.d.	8,708	245,6	18,66	0,026	n.d.	26,90	806,5	1,739	240,6	1,174	279,8	150,8	201,0	20,05	85,77	10,50	17,05	1,536	5,578	0,115	0,377	n.d.	43,98	0,187	1,146	589,3	270,1	5,400	378,0	2,182	109,1	213,8	1,768
	n.d.	10,110	129,5	16,07	0,032	n.d.	22,60	902,2	1,891	267,8	1,192	244,0	131,7	136,0	15,58	59,75	5,611	7,674	0,595	1,682	0,143	0,341	0,027	54,74	1,837	3,093	3807	1829	4,520	792,3	1,792	201,5	393,1	2,015
	n.d.	8,853	97,62	18,09	n.d.	n.d.	259,1	438,7	828,3	117,9	634,4	130,2	86,17	103,7	10,47	40,63	4,192	6,521	0,552	1,936	0,357	0,566	0,074	42,65	0,585	2,416	1851	850,9	14,06	1486	2,175	131,7	677,8	2,192
	n.d.	8,344	49,20	13,46	n.d.	n.d.	16,39	419,1	905,5	104,9	508,7	113,4	58,17	71,81	6,515	23,94	2,039	2,240	0,207	0,413	0,037	0,551	0,010	46,89	0,506	1,520	1769	741,3	1,470	1003	2,386	1202,7	545,4	1,839
	n.d.	5,030	21,83	3,466	0,051	n.d.	864,1	7,130	18,72	1,988	8,732	1,850	1,746	1,670	0,028	1,805	0,272	n.d.	0,103	0,361	0,043	0,562	0,005	15,23	0,026	0,314	30,09	12,09	1,708	30,1	2,489	17,61	10,11	2,979
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67	n.d.	3,2	48,0	1,368	24,36	1,969
	n.d.	1,110	0,482	16,46	n.d.	n.d.	90,49	20,15	46,05	5,053	26,39	4,999	2,783	3,299	0,324	n.d.	0,043	0,127	0,109	0,520	0,042	0,508	n.d.	15,36	0,015	0,118	85,01	32,67</						

Analyses in situ de symplectites de l'échantillon NOK10d

	symplectites groupe 1					symplectites groupe 2					symplectites groupe 3								
	Rb	1,501	0,009	6,075	0,003	0,054	0,106	0,739	0,100	n.d.	0,890	0,773	0,185	1,218	0,940	0,542	0,450	0,122	n.d.
Sr	109,3	107,1	239,3	56,34	46,64	59,71	91,72	79,48	42,82	75,14	144,7	90,16	78,79	151,4	82,43	74,13	57,93	69,47	
Y	0,328	0,842	0,396	0,316	0,334	0,287	0,322	0,253	0,266	0,278	0,309	0,352	0,427	0,604	0,274	0,145	0,328	0,316	
Zr	5,395	6,746	5,721	6,964	4,606	5,155	5,566	6,395	6,108	5,213	7,185	6,854	6,546	7,459	4,644	5,245	6,689	6,876	
Nb	0,010	n.d.	0,033	0,006	0,018	0,008	n.d.	0,005	n.d.	0,009	0,034	n.d.	0,015	0,061	n.d.	0,012	0,044	0,017	
Cs	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Ba	220,3	80,71	834,7	48,24	46,52	45,12	122,4	70,33	n.d.	123,5	164,6	86,50	91,22	212,7	98,39	69,31	49,22	74,34	
La	0,264	2,027	0,329	n.d.	0,031	0,032	0,031	0,024	n.d.	0,078	0,012	0,044	0,034	0,029	0,128	0,020	n.d.	0,009	
Ce	1,634	1,415	2,288	0,037	0,065	0,121	0,082	0,044	0,055	0,148	0,057	0,040	0,108	0,077	0,758	0,058	0,082	0,070	
Pr	0,158	0,295	0,366	0,016	0,011	0,010	0,015	0,011	0,009	0,012	0,023	0,018	0,014	0,019	0,044	0,007	0,005	0,001	
Nd	0,562	1,027	0,578	0,077	0,038	0,027	0,065	0,064	0,076	0,136	0,142	0,062	0,075	0,157	0,107	0,039	0,126	0,071	
Sm	0,204	0,314	0,398	0,015	0,019	0,049	0,022	0,017	0,016	0,029	0,074	0,013	0,060	0,077	0,089	0,083	0,090	0,055	
Eu	0,079	0,411	0,136	0,062	0,089	0,040	0,047	0,016	0,077	0,050	0,039	0,044	0,028	0,050	0,050	0,029	0,043	0,026	
Gd	0,111	0,180	0,117	0,062	0,131	0,041	0,071	0,034	0,127	0,017	0,031	0,104	0,034	0,013	0,128	n.d.	0,140	0,124	
Tb	0,045	0,057	0,014	0,023	0,023	0,012	0,012	0,002	0,011	0,015	0,026	0,012	0,017	0,018	0,029	0,017	0,020	0,013	
Dy	0,136	0,327	0,089	0,115	0,064	0,029	0,109	0,047	0,130	0,077	0,166	0,088	0,126	0,101	0,064	0,073	0,126	0,063	
Ho	0,008	0,019	0,015	0,015	0,008	0,013	0,013	0,005	0,010	0,023	0,013	0,010	0,034	0,032	0,017	0,010	0,021	0,010	
Er	0,030	0,053	n.d.	0,006	0,029	0,013	0,047	0,015	0,013	0,047	0,066	0,025	0,056	0,078	0,015	0,029	0,014	0,027	
Tm	0,002	0,001	0,008	n.d.	0,008	0,002	0,006	0,002	n.d.	0,007	0,011	0,005	n.d.	0,007	0,001	0,001	n.d.	n.d.	
Yb	0,030	0,035	0,000	0,026	0,026	n.d.	0,031	0,020	0,019	n.d.	0,056	0,018	0,105	0,089	0,001	n.d.	0,046	0,059	
Lu	0,005	0,002	0,002	n.d.	0,007	0,000	0,002	0,007	n.d.	0,002	0,009	0,002	0,011	0,014	0,007	0,004	0,003	0,003	
Hf	0,544	0,399	0,620	0,346	0,507	0,361	0,351	0,542	0,470	0,419	0,615	0,549	0,559	0,622	0,482	0,372	0,309	0,435	
Ta	n.d.	0,001	0,004	n.d.	n.d.	0,001	0,003	0,001	n.d.	0,005	0,005	n.d.	n.d.	n.d.	0,000	0,009	n.d.	n.d.	
Pb	0,647	0,338	2,103	0,154	0,149	0,161	0,247	0,255	0,081	0,343	0,383	0,319	0,308	0,481	0,319	0,253	0,225	0,267	
Th	0,004	0,013	0,011	0,000	n.d.	0,002	0,006	0,008	0,012	0,011	0,012	0,002	0,001	0,004	0,001	0,009	0,001	n.d.	
U	0,027	n.d.	0,037	0,005	0,021	n.d.	n.d.	0,679	0,002	n.d.	0,005	n.d.	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	0,021	0,019	
La _n	1,116	8,551	1,389	n.d.	0,129	0,137	0,129	0,101	n.d.	0,329	0,050	0,185	0,143	0,123	0,540	0,084	n.d.	0,040	
Sm _n	1,332	2,052	2,603	0,101	0,122	0,321	0,142	0,111	0,101	0,187	0,483	0,087	0,390	0,501	0,584	0,544	0,587	0,358	
Lu _n	0,179	0,083	0,089	n.d.	0,258	0,009	0,087	0,292	n.d.	0,096	0,351	0,082	0,445	0,560	0,262	0,169	0,120	0,122	
Eu _n	1,360	7,083	2,348	1,068	1,527	0,686	0,811	0,279	1,328	0,854	0,664	0,754	0,488	0,861	0,858	0,505	0,744	0,449	
(La/Sm) _n	0,838	4,167	0,534	0,000	1,062	0,428	0,908	0,904	0,000	1,756	0,103	2,134	0,367	0,246	0,925	0,154	0,000	0,111	
(La/Lu) _n	6,219	103,1	15,57	n.d.	0,501	15,85	1,481	0,345	n.d.	3,433	0,142	2,262	0,321	0,220	2,064	0,497	0,000	0,327	
Eu*	0,937	1,463	1,585	0,202	0,380	0,260	0,244	0,140	0,359	0,134	0,317	0,297	0,277	0,283	0,603	0,272	0,634	0,482	
Eu _n /Eu*	1,452	4,842	1,481	5,302	4,024	2,642	3,322	2,002	3,700	6,380	2,097	2,536	1,759	3,044	1,421	1,858	1,174	0,933	

Tableau IV-2f : Concentrations en éléments en trace (en ppm) symplectites de l'échantillon NOK10d mesurées en mode ponctuel grâce au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Analyses in situ de phengites de l'échantillon NOK10d

	phengites in situ															
	35,75	36,21	34,25	37,66	21,20	34,25	26,12	32,91	29,27	31,30	40,12	38,86	40,70	33,84	28,78	41,13
Rb	769,3	751,6	639,6	781,9	1179	926,0	1300	1069	1233	966,7	814,9	980,1	868,9	924,8	910,1	877,3
Sr	0,089	0,191	0,062	0,046	0,005	0,129	1,004	0,062	0,141	n.d.	0,018	0,005	n.d.	n.d.	n.d.	0,330
Y	1,778	0,777	0,830	0,979	n.d.	n.d.	n.d.	0,262	n.d.	n.d.	8,140	n.d.	0,185	2,098	n.d.	n.d.
Zr	0,337	0,281	0,294	0,389	0,126	0,295	n.d.	0,318	0,093	0,323	0,306	0,223	0,030	0,353	n.d.	n.d.
Nb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cs	5736	5442	4796	5237	5135	5572	5112	5986	5418	5758	6061	6279	6139	5956	4721	5860
Ba	0,041	0,038	0,054	0,051	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La	n.d.	0,152	0,192	0,531	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce	0,029	0,016	0,012	0,120	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pr	n.d.	0,055	0,034	0,102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nd	0,033	0,060	n.d.	0,009	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	0,044	0,058	0,061	0,087	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu	n.d.	n.d.	0,040	0,080	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	0,009	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tb	0,016	0,003	0,026	0,036	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dy	0,005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho	0,071	0,017	0,056	0,007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	n.d.	n.d.	0,003	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tm	n.d.	0,011	0,021	0,079	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	0,005	n.d.	0,009	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu	0,182	0,203	0,352	0,134	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hf	0,347	0,302	0,343	0,301	0,014	0,069	0,354	0,037	0,036	0,016	0,003	0,014	n.d.	0,005	0,098	0,058
Ta	4,189	4,334	3,675	4,616	4,597	n.d.	n.d.	4,219	n.d.	4,355	4,037	4,255	3,625	4,312	4,546	4,161
Pb	0,010	0,006	0,014	0,015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	1,149	0,024	0,141	0,960	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	0,173	0,160	0,229	0,213	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La _n	0,216	0,390	n.d.	0,058	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm _n	0,197	n.d.	0,371	0,220	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lu _n	0,756	1,007	1,054	1,500	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu _n	0,801	0,411	n.d.	3,690	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(La/Sm) _n	0,879	n.d.	0,618	0,968	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
(La/Lu) _n	n.d.	n.d.	n.d.	0,223	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu*	n.d.	n.d.	n.d.	6,725	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu _p /Eu*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tableau IV-2g : Concentrations en éléments en trace (en ppm) de phengites de l'échantillon NOK10d mesurées en mode ponctuel grâce au LA-ICP-MS du service commun de l'ISTEEM (Université Montpellier II).

Pourcentage d'élément lessivé

	grenats						symplectites		épidotes		disthène	
	NOK10a						NOK10d		NOK10a		NOK10a	
	gt 10aA'	gt 10aC	gt 10aD	gt 10aE	gt 10dB	gt 10dC	gt 10dD	symplectites	lessivage 1 lessivage 2	lessivage 1 lessivage 2	lessivage 1 lessivage 2	lessivage 1 lessivage 2
Cs	77,2	30,8	23,9	24,9	34,7	33,9	13,2	61,9	47,7	23,7	30,3	16,4
Rb	38,3	40,3	34,4	31,7	46,8	36,2	28,6	65,7	42,7	14,9	43,8	25,9
Ba	26,1	31,0	29,2	31,8	36,1	39,3	23,9	53,8	24,1	17,5	31,3	27,2
Pb	54,5	59,8	52,3	44,4	24,5	43,5	42,9	38,2	21,1	28,8	36,1	16,0
Sr	12,9	18,4	21,6	17,8	17,3	20,9	15,4	23,5	8,64	30,1	17,5	56,2
La	9,43	9,45	32,3	9,4	13,4	23,1	17,5	35,3	10,6	29,1	28,2	69,0
Ce	17,9	21,7	30,8	26,8	16,8	33,4	31,2	33,2	11,5	30,1	49,9	76,8
Pr	17,6	21,3	26,2	27,1	17,7	37,1	33,4	33,1	10,7	29,4	35,4	67,4
Nd	19,6	22,8	25,7	27,6	19,7	38,3	33,3	33,5	10,7	28,7	37,3	64,0
Sm	19,3	22,2	24,7	27,7	19,1	38,5	32,7	33,2	10,1	28,1	33,3	60,7
Eu	19,0	22,0	24,4	27,2	18,9	37,7	32,9	33,3	9,80	27,9	22,4	62,2
Gd	19,0	21,7	23,7	27,3	19,2	38,5	32,7	37,0	9,81	26,4	27,2	68,0
Tb	18,4	20,9	23,3	26,5	18,2	36,6	31,4	39,5	9,45	25,4	26,2	61,2
Dy	18,0	21,2	23,3	25,3	18,3	36,4	31,1	42,9	9,32	26,2	16,8	44,2
Y	19,4	21,7	24,3	28,4	16,8	34,4	28,8	49,3	9,54	26,2	24,7	58,1
Ho	17,7	21,2	22,6	25,0	17,9	36,4	30,3	47,1	8,99	25,0	18,9	60,7
Er	18,8	22,5	24,3	27,2	19,0	37,0	31,8	50,9	9,12	24,9	17,6	53,5
Tm	18,6	22,4	24,6	27,4	18,8	37,2	31,1	52,5	9,51	24,6	15,8	52,7
Yb	18,3	21,6	23,6	26,3	18,5	36,8	31,0	52,7	9,48	26,6	21,4	55,2
Lu	17,8	21,9	24,4	25,7	18,4	37,3	30,5	51,9	10,1	25,4	18,4	41,5
Th	14,5	25,6	22,5	22,0	31,4	36,5	28,8	33,8	14,3	31,5	60,3	46,5
U	19,0	25,2	25,2	26,2	26,2	46,3	75,4	50,2	16,8	29,2	69,4	88,5
Zr	1,65	1,90	1,71	2,64	1,91	3,29	2,26	8,60	3,94	20,3	1,73	15,9
Hf	1,28	1,72	1,55	2,54	1,46	3,34	2,29	3,70	2,87	14,7	1,41	13,7
Nb	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,15	1,93	0,32	3,04
Ta	0,60	2,53	0,69	1,22	2,48	16,5	10,7	3,24	1,19	1,30	1,53	0,35

Tableau IV-3a : pourcentage d'élément en trace lessivé lors des expériences de lessivage en HCl 2.5N effectuées sur des fractions de minéraux des échantillons NOK10a et NOK10d.

Pourcentage d'élément lessivé

	Phengites										NOK10d										
	NOK10a					Phengites					NOK10d					Phengites					
	2+a	2+b	1+b	4-a	4-b	2-a	2-b	1-a	1-b	1-	2+a	2+are	2+b	2+bre	2+c	4+a	4+b	4+c	4+cre	4+d	4+dre
Cs	19,6	21,5	12,4	17,8	22,5	10,4	12,1	24,1	9,59	25,9	10,5	7,06	11,3	7,58	19,1	23,1	12,8	11,1	7,21	11,5	6,97
Rb	12,8	11,8	8,11	15,1	14,8	6,12	8,91	16,4	6,17	16,7	11,2	7,67	10,6	8,53	11,3	12,7	10,3	8,89	7,29	9,84	7,61
Ba	14,1	12,8	10,0	18,1	16,8	6,21	9,16	16,6	6,96	16,0	11,0	7,00	10,0	8,00	7,00	10,0	9,00	9,00	9,00	10,0	7,00
Pb	54,0	45,8	30,3	28,5	27,7	45,7	47,6	51,5	27,3	13,9	16,5	11,7	12,6	9,19	7,89	13,0	11,4	11,8	10,9	13,1	8,78
Sr	14,4	11,0	10,4	15,1	16,8	4,91	8,64	13,6	6,67	12,3	11,8	6,49	10,7	7,98	6,05	10,4	10,3	10,7	8,07	11,7	8,36
La	68,1	75,7	29,5	32,5	46,8	25,5	13,0	24,0	48,5	21,1	37,1	22,3	37,7	31,9	15,3	74,1	24,7	42,1	25,5	52,4	25,5
Ce	76,7	88,9	29,1	64,9	69,1	15,5	51,8	58,4	46,7	43,9	55,1	32,5	59,6	49,0	20,2	81,0	67,1	51,3	28,9	73,0	37,2
Pr	76,8	83,8	30,0	56,2	56,2	23,1	44,8	35,6	60,2	32,7	44,8	24,3	47,1	42,4	17,8	77,8	55,9	45,5	29,2	56,1	31,3
Nd	62,9	72,0	27,1	30,4	31,1	20,6	24,8	30,1	57,8	21,9	39,4	22,9	40,5	38,6	17,0	65,5	44,7	40,6	28,8	48,3	29,3
Sm	23,0	33,8	17,6	18,4	23,7	6,21	7,62	18,1	45,0	18,2	31,9	17,2	29,2	25,8	16,4	23,8	24,3	32,3	31,0	26,8	25,0
Eu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	6,64	6,25	7,89	6,02	6,95	1,8	2,3	6,0	20,3	9,22	7,59	5,21	5,06	5,76	6,75	6,23	4,86	12,0	11,9	9,50	7,8
Tb	60,8	38,6	20,2	36,5	38,2	10,0	13,1	31,7	84,2	22,4	39,6	22,9	46,3	34,2	26,3	35,2	31,5	42,6	37,9	32,1	30,4
Dy	35,8	22,8	15,4	19,7	22,9	4,49	8,94	21,3	85,0	9,52	33,7	21,1	33,5	25,1	25,6	28,0	26,0	32,6	29,0	29,9	26,1
Y	34,9	26,9	15,4	25,0	38,4	12,7	16,7	30,4	83,8	21,1	37,3	21,3	35,9	20,6	27,4	33,9	29,8	36,1	26,3	32,8	23,1
Ho	27,1	32,1	19,9	28,9	45,2	10,3	15,0	24,1	84,9	25,1	45,9	28,4	40,1	29,6	34,5	35,3	31,3	42,6	36,7	31,1	30,7
Er	36,5	23,2	17,1	23,5	31,4	5,08	8,10	30,0	86,5	15,1	29,7	24,1	25,7	27,1	31,7	31,1	18,7	33,0	37,5	28,7	27,3
Tm	23,5	20,6	16,8	23,0	22,0	6,62	5,93	19,2	79,6	9,85	26,2	20,6	24,5	13,4	32,0	27,8	17,3	34,1	34,9	24,0	19,2
Yb	37,6	33,5	20,6	24,4	40,4	15,5	10,2	26,4	85,7	14,0	40,5	31,2	43,0	20,0	36,2	42,0	40,0	34,1	41,6	34,2	26,9
Lu	13,8	9,71	10,0	9,33	11,1	4,97	4,61	15,3	76,6	8,64	14,1	14,3	9,8	5,72	20,7	22,3	9,60	15,5	25,0	18,9	10,7
Th	43,2	56,1	33,2	23,9	33,5	7,01	14,7	18,7	29,2	16,4	11,5	9,10	13,0	7,34	6,35	11,2	11,4	16,2	32,7	24,9	12,8
U	30,1	34,3	40,8	26,1	36,8	14,7	32,1	38,7	57,4	30,5	70,2	20,7	54,4	11,3	13,0	69,5	51,2	100	27,8	39,4	14,2
Zr	2,38	2,38	1,74	1,62	3,68	1,14	5,04	5,20	1,89	4,22	1,67	1,36	1,60	2,33	2,58	0,86	0,98	2,32	6,87	1,98	2,45
Hf	4,93	4,69	3,47	5,76	5,27	2,94	5,10	7,52	2,88	5,48	2,14	1,71	2,38	1,84	2,21	1,97	1,68	2,11	7,43	2,26	1,74
Nb	0,51	0,22	0,21	0,77	0,67	0,21	0,36	0,54	0,24	2,80	0,72	0,23	0,40	0,36	0,16	0,32	0,43	0,46	1,79	0,41	0,50
Ta	0,54	4,02	0,13	0,02	0,64	0,27	0,37	1,03	1,13	1,38	0,35	1,45	0,86	1,24	1,43	1,84	1,62	4,93	2,47	1,93	0,23

Tableau IV-3b : pourcentage d'élément en trace lessivé lors des expériences de lessivage en HCl 2.5N effectuées sur des fractions de phengites NOK10a et NOK10d.

	Coefficients de partage minéral/minéral			
	NOK10a		NOK10d	
	épidote/phengite	épidote/disthène	disthène/phengite	épidote I/phengite épidote II/phengite
Cs	0,048	0,754	0,064	- -
Rb	0,006	1,711	0,004	0,032 0,013
Ba	0,006	2,632	0,002	0,032 0,010
Pb	4,774	7,392	0,646	8,814 8,928
Sr	4,871	31,74	0,153	7,051 5,668
La	35,36	20,68	1,710	782,4 188,7
Ce	71,58	13,29	5,387	870,4 317,2
Pr	89,18	21,92	4,068	988,2 334,5
Nd	47,78	20,49	2,332	1029 314,8
Sm	-	17,50	-	889,5 341,2
Eu	-	27,77	-	- -
Gd	-	25,75	-	- -
Tb	55,03	27,54	1,998	1157 407,0
Dy	31,63	21,54	1,469	813,5 285,2
Y	42,14	29,17	1,445	531,5 296,4
Ho	43,24	29,89	1,447	821,5 411,4
Er	28,82	28,12	1,025	469,6 320,4
Tm	20,16	27,75	0,727	364,4 297,4
Yb	25,32	29,19	0,868	278,7 402,6
Lu	5,946	19,08	0,312	139,8 81,26
Th	3,062	3,511	0,872	176,3 35,27
U	4,225	16,531	0,256	3076 1253
Zr	0,499	3,251	0,153	9,989 9,089
Hf	0,750	2,466	0,304	7,462 6,530
Nb	0,057	1,759	0,032	- -
Ta	0,001	0,248	0,004	2,780 -

Tableau IV-4 : estimation des coefficients de partage épidote/phengite, épidote/disthène et disthène/phengite pour les éléments en trace d'après les données obtenues pour ces minéraux du faciès éclogitique dans les échantillons NOK10a et NOK10d.

A*nnexe 5 :*
Tableaux de données du
chapitre 5

NOK10a	Concentration en ppm à $\pm 2\%$		Rapport isotopique			
	Sr	Rb	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erreur 2 σ	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	erreur 2 σ
phengites						
2+a	891	17,6	0,703344	± 8	0,0571	0,0019
2+b	920	16,3	0,703306	± 8	0,0513	0,0016
2+c	1174	22,2	0,703325	± 8	0,0548	0,0054
1+a	867	15,7	0,703300	± 10	0,0510	0,0020
1+b	1179	15,6	0,703210	± 7	0,0384	0,0012
4-a	899	17,4	0,703358	± 7	0,0560	0,0024
4-b	926	16,9	0,703316	± 9	0,0529	0,0020
4-c	1082	18,8	0,703306	± 8	0,0502	0,0035
2-a	873	17,8	0,703389	± 9	0,0590	0,0015
2-are	845	17,1	0,703382	± 10	0,0586	0,0020
2-b	968	17,7	0,703329	± 8	0,0529	0,0015
2-c	920	17,1	0,703338	± 8	0,0539	0,0018
1-a	765	17,6	0,703404	± 7	0,0666	0,0021
1-b	984	16,9	0,703321	± 7	0,0496	0,0014
grenats						
A'	4,54	0,044	0,703173	± 15	0,0262	0,0008
C	3,13	0,063	0,703170	± 7	0,0542	0,0021
D	2,46	0,044	0,703222	± 8	0,0483	0,0004
E	3,87	0,041	0,703181	± 10	0,0285	0,0003
épidote						
	5510	0,087	0,702976	± 7	0,00005	0,00001
fraction mixte épidote-disthène						
	1043	0,225	0,702978	± 8	0,00062	0,00128
disthène						
	78	0,062	0,703010	± 8	0,00230	0,00012
roche totale						
non lessivée	881	0,878	0,702980	± 8	0,00264	0,00017
léssivée HCl 2.5N	893	0,489	0,702971	± 9	0,00138	0,00010
léssivée HCl 2.5N+6N	662	0,453	0,702959	± 7	0,00097	0,00007

Tableau V-1 : Concentration en Rb et Sr (en ppm) obtenues par dilution isotopique et rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de différentes fractions minérales et la roche totale non lessivée et lessivée de l'éclogite NOK10a.

NOK10d	Concentration en ppm à $\pm 2\%$		Rapport isotopique			
	Sr	Rb	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	erreur 2 σ	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	erreur 2 σ
<u>phengite</u>						
4+a	1076	37,4	0,703993	± 9	0,1006	0,0029
4+are	1087	38,0	0,703994	± 9	0,1011	0,0028
4+b	1137	33,1	0,703827	± 11	0,0843	0,0026
4+bre	1160	33,6	0,703845	± 9	0,0838	0,0023
4+c	1192	35,7	0,703848	± 9	0,0866	0,0027
4+d	1017	35,2	0,704002	± 9	0,1001	0,0028
2+a	1096	33,8	0,703881	± 9	0,0892	0,0024
2+are	1027	31,7	0,703867	± 6	0,0893	0,0025
2+b	1248	24,7	0,703544	± 7	0,0572	0,0014
2+bre	1257	23,8	0,703556	± 4	0,0548	0,0016
2+c	1155	31,7	0,703821	± 7	0,0792	0,0021
1-	1208	29,7	0,703997	± 9	0,1013	0,0018
<u>grenat</u>						
B	15,65	0,260	0,703484	± 7	0,0447	0,0022
C	8,64	0,207	0,703387	± 7	0,0645	0,0013
D	6,24	0,091	0,703502	± 9	0,0394	0,0008
<u>symplectite</u>						
	528	1,520	0,703302	± 8	0,00775	0,00014
<u>roche totale</u>						
non lessivée	940	3,894	0,703293	± 6	0,01198	0,00077
lessivée HCl	979	2,918	0,703253	± 7	0,00862	0,00049
lessivée HCl 2.5N+6N	929	2,468	0,703246	± 7	0,00768	0,00037

Tableau V-2 : Concentration en Rb et Sr (en ppm) obtenues par dilution isotopique et rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de différentes fractions minérales et la roche totale non lessivée et lessivée de l'éclogite NOK10d.

NOK10a Phengite N10A4MA N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	24,998	0,157	0,038	0	1,0	4,6	479,6	33,9
2	23,024	0,022	0,043	0	41,0	0,6	446,0	2,0
3	22,642	0,007	0,044	0	71,3	0,2	439,4	1,5
4	22,237	0,021	0,045	0	79,8	0,6	432,4	2,7
5	22,116	0,032	0,045	0	83,6	0,9	430,3	6,1
6	22,576	0,058	0,044	0	95,7	1,7	438,3	2,3
7	23,527	0,026	0,042	0	100,0	0,7	454,6	5,5
							Age total = 442.0 \pm 4.0 Ma	
							Age plateau (2-7) = 442.1 \pm 4.1 Ma	
NOK10a Phengite N10A4MA2 N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	38,838	1,300	0,016	0	0,0	38,4	698,8	769,4
2	36,335	0,898	0,020	0	0,1	26,5	661,1	161,9
3	29,374	0,877	0,025	0	0,9	25,9	551,8	30,7
4	23,306	0,110	0,041	0	30,9	3,2	450,8	1,9
5	23,265	0,018	0,043	0	85,5	0,5	450,1	1,4
6	22,054	0,149	0,043	0	89,6	4,4	429,3	8,0
7	23,692	0,011	0,042	0	100,0	0,3	457,4	3,2
							Age total = 451.4 \pm 4.1 Ma	
							Age plateau (4-7) = 450.3 \pm 4.1 Ma	
NOK10a Phengite N10A4MA3 N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	10,459	1,081	0,065	0	0,0	31,9	216,3	384,4
2	21,107	0,516	0,040	0	0,3	15,2	412,8	36,8
3	22,826	0,252	0,041	0	1,5	7,4	442,6	10,0
4	21,523	0,300	0,042	0	2,2	8,8	420,1	19,9
5	22,788	0,046	0,043	0	4,5	1,3	442,0	6,6
6	22,989	0,002	0,043	0	16,6	0,0	445,4	2,1
7	22,827	0,016	0,044	0	41,9	0,4	442,6	1,9
8	22,577	0,023	0,044	0	61,6	0,6	438,3	1,6
9	22,241	0,033	0,045	0	69,7	0,9	432,5	3,2
10	22,250	0,062	0,044	0	82,3	1,8	432,7	1,8
11	21,980	0,064	0,045	0	84,0	1,9	428,0	6,3
12	22,732	0,002	0,044	0	100,0	0,0	441,0	1,7
							Age total = 439.1 \pm 3.9 Ma	
							Age plateau (5-12) = 439.4 \pm 4.0 Ma	
NOK10a Phengite N10A4MB1 N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	22,791	0,108	0,042	0	58,0	3,2	442,0	1,9
2	22,137	0,181	0,043	0	72,6	5,3	430,7	5,8
3	22,979	0,035	0,043	0	82,6	1,0	445,2	6,6
4	21,779	0,171	0,044	0	87,6	5,0	424,5	13,3
5	21,584	0,256	0,043	0	90,1	7,5	421,1	38,5
6	23,175	0,057	0,042	0	100,0	1,6	448,6	4,2
							Age total = 439.9 \pm 4.3 Ma	
							Age plateau (1-6) = 439.9 \pm 4.3 Ma	
NOK10a Phengite N10A4MB2 N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	17,797	1,746	0,027	0	0,1	51,6	354,0	221,1
2	24,921	0,575	0,033	0	3,3	17,0	478,3	24,6
3	26,599	0,029	0,037	0	4,6	0,8	506,3	19,8
4	23,779	0,137	0,040	0	9,8	4,0	458,9	4,0
5	24,344	0,005	0,041	0	19,0	0,1	468,5	3,9
6	23,749	0,014	0,042	0	78,9	0,4	458,4	1,7
7	23,224	0,053	0,042	0	90,1	1,5	449,4	3,0
8	24,017	0,005	0,041	0	100,0	0,1	463,0	4,1
							Age total = 459.9 \pm 4.3 Ma	
							Age plateau (4-8) = 458.8 \pm 4.2 Ma	

Tableau V-3 : données Ar/Ar obtenues à l'issu du dégazage par palier de température, par fusion ponctuelle ou fusion totale de monograins de phengite de l'éclogites NOK10a.

NOK10a Phengite N10A4MC N° palier	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar	³⁶ Ar/ ⁴⁰ Ar x 1000 J=0,01218	³⁹ Ar/ ⁴⁰ Ar	³⁷ Ar/ ³⁹ Ar	% ³⁹ Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1σ)
1	-13,244	4,552	0,026	0	0,0	100,0	0,0	0,0
2	38,289	0,183	0,025	0	0,5	5,4	690,6	153,0
3	23,637	1,281	0,026	0	2,7	37,8	456,5	39,5
4	27,164	0,165	0,035	0	3,5	4,8	515,7	102,5
5	24,372	0,068	0,040	0	5,7	2,0	469,0	29,7
6	24,628	0,366	0,036	0	7,3	10,8	473,3	40,4
7	23,294	0,614	0,035	0	9,1	18,1	450,6	30,2
8	23,855	0,085	0,041	0	54,5	2,5	460,2	2,3
9	22,127	0,189	0,043	0	81,5	5,6	430,5	4,2
10	23,270	0,107	0,042	0	92,9	3,1	450,2	8,3
11	24,131	0,021	0,041	0	100,0	0,6	464,9	7,1
						Age total = 452.9 ± 5.0 Ma Age plateau (7-11) = 450.6±4.5 Ma		

NOK10a Phengite N10CE1 N° point	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar	³⁶ Ar/ ⁴⁰ Ar x 1000 J=0,01218	³⁹ Ar/ ⁴⁰ Ar	³⁷ Ar/ ³⁹ Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1σ)
1	24,434	0,106	0,040	0	3,1	470,0	6,4
2	23,790	0,039	0,041	0	1,1	459,1	2,7
3	20,444	0,493	0,042	0	14,5	401,2	15,7
4	23,128	0,018	0,043	0	0,5	447,8	1,6
5	23,346	0,004	0,043	0	0,1	451,5	2,2
6	22,918	0,015	0,043	0	0,4	444,2	2,1
7	22,033	0,021	0,045	0	0,6	428,9	8,2
8	23,761	0,107	0,041	0	3,1	458,6	1,3
9	21,781	0,148	0,044	0	4,3	424,5	2,6
10	22,979	0,007	0,043	0	0,2	445,2	2,7
11	22,659	0,045	0,044	0	1,3	439,7	8,9

NOK10a fusion totale un grain N10A2P	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar	³⁶ Ar/ ⁴⁰ Ar x 1000 J=0,01218	³⁹ Ar/ ⁴⁰ Ar	³⁷ Ar/ ³⁹ Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1σ)
N10A2P	23,855	0,036	0,041	0	1,1	460,2	2,3

Tableau V-3 (suite) : Données Ar/Ar obtenues à l'issu du dégazage par palier de température, par fusion ponctuelle ou fusion totale de monograins de phengite de l'éclogites NOK10a.

NOK10d Phengite NOK10D4P N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	22,342	1,152	0,030	0	2,7	34,0	434,3	338,2
2	22,238	0,749	0,035	0	48,4	22,1	432,5	8,9
3	23,947	0,065	0,041	0	57,6	1,9	461,8	28,1
4	23,479	0,203	0,040	0	67,5	6,0	453,8	36,9
5	20,558	0,902	0,036	0	71,0	26,6	403,2	132,1
6	24,779	0,150	0,039	0	100,0	4,4	475,9	8,9
							Age total = 448.9 \pm 12.8 Ma	
							Age plateau (2-6) = 451.2 \pm 10.3 Ma	
NOK10d Phengite NOK10DP2 N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	25,473	1,220	0,025	0	0,1	36,0	487,6	658,5
2	94,464	0,444	0,009	0	0,5	13,1	1381,5	164,6
3	31,518	0,101	0,031	0	3,1	2,9	586,2	18,2
4	29,407	0,032	0,034	0	7,4	0,9	552,3	10,2
5	27,498	0,015	0,036	0	17,2	0,4	521,2	4,9
6	26,938	0,002	0,037	0	86,5	0,0	512,0	1,9
7	25,242	0,030	0,039	0	91,9	0,9	483,7	8,0
8	25,710	0,136	0,037	0	94,2	4,0	491,5	20,1
9	25,527	0,342	0,035	0	95,0	10,1	488,5	152,1
10	21,710	0,681	0,037	0	100,0	20,1	423,3	23,5
							Age total = 514.7 \pm 5.3 Ma	
							Age plateau (5-8) = 510.7 \pm 3.1 Ma	
NOK10d Phengite NOK10DP3 N° palier	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% ^{39}Ar	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
1	44,616	2,791	0,004	0	0,0	82,4	783,0	3072,9
2	141,426	1,966	0,003	0	0,0	58,1	1807,0	1288,4
3	26,107	0,175	0,036	0	0,2	5,1	498,1	120,2
4	20,019	1,299	0,031	0	0,8	38,3	393,7	101,8
5	15,842	1,355	0,038	0	1,4	40,0	318,3	125,2
6	17,388	2,013	0,023	0	1,7	59,4	346,6	118,4
7	38,491	1,088	0,018	0	2,1	32,1	693,6	78,5
8	26,879	0,196	0,035	0	10,7	5,8	511,0	8,9
9	26,592	0,005	0,038	0	78,8	0,1	506,2	1,9
10	25,315	0,027	0,039	0	88,9	0,8	484,9	4,5
11	26,199	0,009	0,038	0	100,0	0,2	499,7	3,8
							Age total = 502.7 \pm 4.8 Ma	
							Age plateau (8-11) = 503.7 \pm 4.7 Ma	

Tableau V-4 : Données Ar/Ar obtenues à l'issu du dégazage par palier de température de monograins de phengite de l'éclogites NOK10d.

NOK10d fusion totale un grain	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
NOK10D2P	26,731	0,052	0,037	0	1,5	508,5	4,6
NOK10d in situ section polie	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ x 1000 J=0,01218	$^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	% Atm	Age (Ma)	erreur (1 σ)
S10D1							
Phengites							
1	23,817	0,002	0,042	0	0,0	459,6	5,2
2	23,728	0,018	0,042	0	0,5	458,0	10,1
3	25,109	0,013	0,040	0	0,3	481,4	9,5
4	25,439	0,052	0,039	0	1,5	487,0	20,5
5	26,124	0,041	0,038	0	1,2	498,4	12,9
6	27,405	0,023	0,036	0	0,6	519,7	6,6
7	23,907	0,026	0,041	0	0,7	461,1	16,8
10	23,815	0,248	0,039	0	7,3	459,5	6,0
S10D2							
Phengites							
1	26,368	0,046	0,037	0	1,3	502,5	4,1
2	25,295	0,051	0,039	0	1,5	484,6	1,4
3	25,515	0,004	0,039	0	0,1	488,3	2,9
4	25,396	0,089	0,038	0	2,6	486,3	4,1
Amphiboles							
5	27,229	0,074	0,036	0,569	2,2	516,8	2,2
6	27,095	0,051	0,036	1,125	1,5	514,6	2,4
7	27,387	0,034	0,036	0,481	1,0	519,4	2,3
S10D3							
phengites							
1	24,936	0,006	0,040	0	0,2	478,5	5,0
2	26,719	0,005	0,037	0	0,1	508,3	3,0
3	27,350	0,003	0,037	0	0,0	518,8	1,8
4	25,854	0,007	0,039	0	0,2	493,9	2,0
5	26,380	0,001	0,038	0	0,0	502,7	1,6

Tableau V-4 (suite) : Données Ar/Ar obtenues à l'issu du dégazage par fusion totale de monograins de phengite, et de phengites et d'amphiboles analysées en mode ponctuel dans des sections polies de l'échantillon NOK10d.

concentration en ppm à ± 2%			rapport isotoïque erreur à 2σ				
NOK10a	Nd	Sm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd		¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd		
grenats lessivés							
A'	0,377	0,245	0,393	±	0,020	0,513791	± 13
C	0,498	0,334	0,395	±	0,020	0,513764	± 14
D	0,429	0,287	0,405	±	0,020	0,513847	± 13
E	0,430	0,281	0,405	±	0,020	0,513883	± 12
Lessivats de grenats							
A'L	1,180	0,755	0,387	±	0,019	0,513821	± 14
DL	1,304	0,832	0,386	±	0,019	0,513660	± 17
EL	1,164	0,782	0,406	±	0,020	0,513853	± 15
symplectites foliation							
	0,847	0,133	0,095	±	0,005	0,511985	± 7
symplectites coronites							
	2,391	0,365	0,092	±	0,005	0,511909	± 5
disthène							
	0,425	0,085	0,121	±	0,006	0,512098	± 8
roche totale							
	0,701	0,138	0,119	±	0,006	0,512270	± 7
NOK10d							
grenats lessivés							
B	0,547	0,645	0,713	±	0,036	0,515483	± 10
C	0,407	0,472	0,701	±	0,035	0,515484	± 11
D	0,440	0,515	0,708	±	0,035	0,515440	± 12
Lessivats de grenats							
CL	3,635	4,250	0,707	±	0,035	0,515547	± 11
BL	1,360	1,539	0,685	±	0,034	0,515515	± 12
DL	2,326	2,656	0,691	±	0,035	0,515509	± 13
symplectites foliation lessivées							
	2,831	0,648	0,138	±	0,007	0,512116	± 13
lessivat des symplectites de la foliation							
	29,380	6,627	0,136	±	0,007	0,512156	± 16
roche totale							
	3,813	0,974	0,154	±	0,008	0,511940	± 7

Tableau V-5 : Concentration en Nd et Sm (en ppm) obtenues par dilution isotopique et rapports isotopiques $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de différentes fractions minérales et la roche totale des éclogites NOK10a et NOK10d.

***A*nnexe 6 :**
Tableaux de données du
chapitre 6

Phengites du groupe 1																					
Nom de la fraction	4-b				2+a				2+b				1+a				1-a				
	46,48	47,23	47,05	47,41	47,44	47,35	46,59	46,68	46,62	46,79	46,92	46,55	46,50	46,81	46,62	46,50	46,72	47,15	46,45	46,33	46,93
SiO ₂	0,41	0,34	0,50	0,34	0,34	0,36	0,43	0,24	0,27	0,42	0,29	0,33	0,35	0,64	0,64	0,30	0,39	0,30	0,80	0,51	0,39
TiO ₂	34,46	34,93	33,91	33,85	33,92	33,93	34,17	34,26	34,15	33,34	34,80	34,41	34,31	33,73	34,01	34,80	34,21	34,33	33,01	33,85	34,07
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	1,50	1,50	1,64	1,70	1,64	1,58	1,64	1,54	1,64	1,77	1,44	1,56	1,60	1,60	1,58	1,62	1,57	1,68	2,03	1,67	1,63
FeO	1,23	1,24	1,10	1,27	1,42	1,36	1,26	1,25	1,25	1,50	1,10	1,15	1,19	1,30	1,39	1,20	1,34	1,58	1,50	1,39	1,38
MnO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
BaO	0,73	0,63	0,81	0,93	0,80	0,76	0,69	0,62	0,78	0,70	0,63	0,79	0,75	0,76	0,78	0,69	0,73	0,68	1,03	0,70	0,67
Na ₂ O	1,89	2,21	1,99	1,75	1,94	1,93	2,13	2,25	1,90	1,35	2,16	1,95	2,11	1,95	1,91	2,20	2,04	2,00	1,20	1,99	2,13
K ₂ O	8,02	7,84	8,14	8,36	8,24	8,01	7,99	7,72	8,01	8,93	7,84	8,11	7,93	8,12	8,21	7,79	7,90	8,00	9,19	8,05	7,83
Total	94,74	95,93	95,15	95,63	95,75	95,32	94,91	94,58	94,62	94,80	95,19	94,86	94,76	94,92	95,14	95,11	94,90	95,73	95,22	94,50	95,06
Cations pour 11 oxygènes																					
Si	3,098	3,103	3,125	3,138	3,135	3,137	3,103	3,112	3,112	3,132	3,105	3,101	3,100	3,119	3,103	3,085	3,109	3,113	3,112	3,102	3,117
AlIV	0,902	0,897	0,875	0,862	0,865	0,863	0,897	0,888	0,888	0,868	0,895	0,899	0,900	0,881	0,897	0,915	0,891	0,887	0,888	0,898	0,883
AlVI	1,806	1,809	1,780	1,779	1,777	1,786	1,785	1,804	1,799	1,763	1,819	1,804	1,796	1,769	1,772	1,807	1,793	1,785	1,719	1,774	1,784
Ti	0,021	0,017	0,025	0,017	0,017	0,018	0,022	0,012	0,014	0,021	0,014	0,017	0,018	0,032	0,032	0,015	0,020	0,015	0,040	0,026	0,019
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,069	0,068	0,061	0,070	0,078	0,075	0,070	0,070	0,070	0,084	0,061	0,064	0,066	0,072	0,077	0,067	0,075	0,087	0,084	0,078	0,077
Mn	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,149	0,147	0,162	0,168	0,162	0,156	0,163	0,153	0,163	0,177	0,142	0,155	0,159	0,159	0,157	0,160	0,156	0,165	0,203	0,167	0,163
Ca	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
Ba	0,019	0,016	0,021	0,024	0,021	0,020	0,018	0,016	0,020	0,018	0,016	0,021	0,020	0,020	0,020	0,018	0,019	0,018	0,027	0,018	0,017
Na	0,244	0,282	0,256	0,225	0,249	0,248	0,275	0,291	0,246	0,175	0,277	0,252	0,273	0,252	0,247	0,283	0,263	0,256	0,156	0,258	0,274
K	0,682	0,657	0,690	0,706	0,695	0,677	0,679	0,657	0,682	0,763	0,662	0,689	0,675	0,690	0,697	0,659	0,671	0,674	0,786	0,688	0,663
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Total	8,991	8,996	8,996	8,990	8,999	8,983	9,012	9,004	8,995	9,001	8,993	9,002	9,008	8,995	9,002	9,010	8,996	9,001	9,015	9,009	8,999
Na+K																					
Mg#																					
Na#																					

Tableau VI-1 : résultats des analyses à la sonde électronique effectuées sur des monograins de phengite inclus dans des plots en résine époxy. Les grains de phengite sont issus de fractions de phengites séparées au sein de l'échantillon NOK10a. $Mg\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$; $Na\# = Na/(Na+K)$.

Phengites du groupe 2

4-a

Nom de la
fraction

SiO ₂	46,51	47,05	47,36	47,39	47,34	47,18	47,35	47,44	47,18	47,25	47,19	47,08	47,11	46,98	47,31	46,97	47,32	47,46	46,81	46,93	47,01	46,93	45,88
TiO ₂	0,50	0,44	0,44	0,48	0,46	0,46	0,50	0,51	0,48	0,46	0,48	0,50	0,50	0,49	0,46	0,51	0,48	0,46	0,47	0,49	0,43	0,50	0,43
Al ₂ O ₃	34,39	34,54	34,39	34,34	34,28	34,59	34,46	34,52	34,23	34,29	34,25	34,22	34,16	34,26	34,22	34,29	34,57	34,45	34,21	34,24	34,34	34,58	34,10
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03
MgO	1,49	1,56	1,53	1,58	1,57	1,54	1,52	1,48	1,51	1,50	1,50	1,48	1,51	1,50	1,46	1,49	1,45	1,45	1,45	1,51	1,44	1,50	1,57
FeO	1,18	1,42	1,34	1,27	1,27	1,20	1,23	1,22	1,17	1,14	1,17	1,14	1,16	1,18	1,17	1,16	1,13	1,13	1,14	1,14	1,19	1,19	1,26
MnO	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
BaO	0,74	0,72	0,72	0,79	0,78	0,77	0,78	0,76	0,75	0,76	0,80	0,77	0,71	0,74	0,81	0,78	0,74	0,79	0,72	0,75	0,68	0,80	0,68
Na ₂ O	2,04	2,07	2,11	1,97	2,03	2,11	1,92	2,06	2,03	1,96	1,97	2,05	1,95	1,99	1,98	1,99	2,08	2,00	2,02	2,03	2,07	1,92	1,92
K ₂ O	7,93	8,07	8,01	8,04	8,06	8,04	8,12	8,03	8,09	8,00	8,05	8,08	7,99	8,11	8,03	7,96	8,01	7,95	7,92	7,97	7,91	8,01	8,15
Total	94,82	95,90	95,91	95,86	95,80	95,90	95,90	96,04	95,46	95,38	95,42	95,33	95,10	95,26	95,45	95,16	95,81	95,69	94,75	95,07	95,07	95,45	94,03
Cations pour 11 oxygènes																							
Si	3,098	3,103	3,119	3,122	3,122	3,108	3,118	3,118	3,121	3,125	3,123	3,119	3,124	3,115	3,129	3,115	3,116	3,127	3,116	3,116	3,118	3,104	3,087
AlIV	0,902	0,897	0,881	0,878	0,878	0,892	0,882	0,882	0,879	0,875	0,877	0,881	0,876	0,885	0,871	0,885	0,884	0,873	0,884	0,884	0,882	0,896	0,913
AlVI	1,798	1,787	1,788	1,788	1,786	1,793	1,793	1,793	1,790	1,798	1,794	1,792	1,794	1,793	1,796	1,796	1,799	1,803	1,801	1,795	1,803	1,801	1,792
Ti	0,025	0,022	0,022	0,024	0,023	0,023	0,025	0,025	0,024	0,023	0,024	0,025	0,025	0,024	0,023	0,025	0,024	0,023	0,024	0,024	0,021	0,025	0,022
Cr	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002
Fe ²⁺	0,066	0,078	0,074	0,070	0,070	0,066	0,068	0,067	0,065	0,063	0,065	0,063	0,064	0,065	0,065	0,064	0,062	0,062	0,063	0,063	0,066	0,066	0,071
Mn	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,148	0,153	0,150	0,155	0,154	0,151	0,149	0,145	0,149	0,148	0,148	0,146	0,149	0,148	0,144	0,147	0,142	0,142	0,144	0,149	0,142	0,148	0,157
Ca	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
Ba	0,019	0,019	0,019	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,019	0,020	0,021	0,020	0,018	0,019	0,021	0,020	0,019	0,020	0,019	0,020	0,018	0,021	0,018
Na	0,263	0,265	0,269	0,252	0,260	0,269	0,245	0,263	0,260	0,251	0,253	0,263	0,251	0,256	0,254	0,256	0,266	0,256	0,261	0,261	0,266	0,246	0,251
K	0,674	0,679	0,673	0,676	0,678	0,676	0,682	0,673	0,683	0,675	0,680	0,683	0,676	0,686	0,678	0,674	0,673	0,668	0,673	0,675	0,669	0,676	0,700
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Total	8,996	9,005	8,996	8,985	8,992	8,999	8,983	8,987	8,992	8,979	8,984	8,993	8,979	8,993	8,981	8,984	8,987	8,974	8,985	8,989	8,986	8,983	9,013
Na+K	0,937	0,944	0,942	0,927	0,938	0,945	0,927	0,936	0,943	0,926	0,932	0,946	0,927	0,942	0,931	0,930	0,939	0,924	0,933	0,936	0,922	0,950	
Mg#	0,692	0,662	0,671	0,689	0,688	0,696	0,688	0,684	0,697	0,701	0,696	0,698	0,699	0,694	0,690	0,696	0,696	0,696	0,694	0,702	0,683	0,692	0,690
Na#	0,281	0,280	0,286	0,271	0,277	0,285	0,264	0,281	0,276	0,271	0,271	0,278	0,271	0,272	0,273	0,275	0,283	0,277	0,279	0,279	0,285	0,267	0,264

Tableau VI-1 (suite) : résultats des analyses à la sonde électronique effectuées sur des monograins de phengite inclus dans des plots en résine époxy. Les grains de phengite sont issus de fractions de phengites séparées au sein de l'échantillon NOK10a. Mg# = Mg/Mg+Fe²⁺ ; Na# = Na/Na+K.

Phengites du groupe 2

Nom de la fraction	4-c			2-a										2-b		
	46,54	47,12	47,14	46,63	46,84	46,90	46,63	46,28	46,44	46,51	46,54	45,77	46,76	47,19	46,66	
SiO ₂	0,31	0,52	0,32	0,56	0,42	0,50	0,26	0,31	0,35	0,44	0,33	0,28	0,45	0,25	0,52	
TiO ₂	34,04	34,03	34,29	34,34	33,87	34,59	34,47	33,28	34,11	34,34	33,81	33,16	34,35	34,34	33,76	
Al ₂ O ₃	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cr ₂ O ₃	1,61	1,57	1,51	1,56	1,67	1,41	1,54	1,78	1,50	1,59	1,67	1,77	1,48	1,54	1,71	
MgO	1,32	1,22	1,21	1,30	1,30	1,24	1,37	1,56	1,27	1,29	1,36	1,32	1,21	1,16	1,33	
FeO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	
CaO	0,76	0,83	0,73	0,66	0,79	0,75	0,60	0,74	0,70	0,80	0,71	0,69	0,72	0,75	0,68	
BaO	2,03	1,88	2,14	2,05	1,83	2,09	2,42	1,84	2,24	2,02	1,80	1,68	2,12	1,91	1,92	
Na ₂ O	8,06	8,21	7,88	8,03	8,36	7,91	7,50	8,30	7,85	7,92	8,30	8,41	7,86	8,15	8,18	
K ₂ O	94,68	95,39	95,23	95,14	95,09	95,39	94,80	94,09	94,48	94,91	94,55	93,08	94,96	95,29	94,76	
Cations pour 11 oxygènes																
Si	3,109	3,123	3,123	3,097	3,119	3,104	3,101	3,119	3,106	3,097	3,115	3,116	3,108	3,126	3,114	
AlIV	0,891	0,877	0,877	0,903	0,881	0,896	0,899	0,881	0,894	0,903	0,885	0,884	0,892	0,874	0,886	
AlVI	1,790	1,782	1,800	1,786	1,777	1,802	1,803	1,764	1,794	1,793	1,783	1,776	1,799	1,806	1,771	
Ti	0,016	0,026	0,016	0,028	0,021	0,025	0,013	0,016	0,018	0,022	0,017	0,014	0,022	0,012	0,026	
Cr	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fe ²⁺	0,074	0,068	0,067	0,072	0,072	0,069	0,076	0,088	0,071	0,072	0,076	0,075	0,067	0,064	0,074	
Mn	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	
Mg	0,160	0,155	0,149	0,154	0,166	0,139	0,153	0,179	0,150	0,158	0,167	0,180	0,147	0,152	0,170	
Ca	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	
Ba	0,020	0,022	0,019	0,017	0,021	0,019	0,016	0,020	0,018	0,021	0,019	0,018	0,019	0,019	0,018	
Na	0,263	0,242	0,275	0,264	0,236	0,268	0,312	0,240	0,290	0,261	0,234	0,222	0,273	0,245	0,248	
K	0,687	0,694	0,666	0,681	0,710	0,668	0,636	0,714	0,670	0,673	0,709	0,730	0,667	0,689	0,697	
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	
Total	9,010	8,989	8,993	9,003	9,004	8,990	9,009	9,020	9,012	9,000	9,005	9,016	8,994	8,989	9,004	
Na+K	0,950	0,936	0,941	0,945	0,947	0,936	0,948	0,954	0,960	0,934	0,942	0,952	0,940	0,934	0,945	
Mg#	0,685	0,696	0,690	0,681	0,696	0,670	0,667	0,670	0,678	0,687	0,686	0,705	0,686	0,703	0,696	
Na#	0,277	0,258	0,292	0,280	0,250	0,287	0,329	0,252	0,302	0,279	0,248	0,233	0,291	0,263	0,263	

Tableau VI-1 (suite) : résultats des analyses à la sonde électronique effectuées sur des monograins de phengite inclus dans des plots en résine époxy. Les grains de phengite sont issus de fractions de phengites séparées au sein de l'échantillon NOK10a. Mg# = $Mg/(Mg+Fe^{2+})$; Na# = $Na/(Na+K)$.

Phengites du groupe 3

Nom de la fraction	1-b										1-b																	
	45,93	46,56	46,27	46,07	46,69	46,40	46,60	46,18	46,66	46,65	46,53	46,18	46,31	46,64	45,93	46,56	46,27	46,07	46,69	46,40	46,60	46,18	46,66	46,65	46,53	46,18	46,31	46,64
SiO ₂	0,34	0,66	0,45	0,51	0,23	0,47	0,44	0,34	0,22	0,37	0,55	0,33	0,32	0,61	0,34	0,66	0,45	0,51	0,23	0,47	0,44	0,34	0,22	0,37	0,55	0,33	0,32	0,61
TiO ₂	34,01	32,75	34,17	33,72	34,51	34,50	34,18	32,79	33,19	33,19	34,22	32,96	34,18	33,82	34,01	32,75	34,17	33,72	34,51	34,50	34,18	32,79	33,19	33,19	34,22	32,96	34,18	33,82
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Cr ₂ O ₃	1,61	2,00	1,52	1,65	1,67	1,64	1,52	1,68	2,05	1,87	1,62	1,84	1,57	1,72	1,61	2,00	1,52	1,65	1,67	1,64	1,52	1,68	2,05	1,87	1,62	1,84	1,57	1,72
MgO	1,78	1,43	1,38	1,46	1,38	1,30	1,26	1,52	1,47	1,52	1,42	1,44	1,57	1,45	1,78	1,43	1,38	1,46	1,38	1,30	1,26	1,52	1,47	1,52	1,42	1,44	1,57	1,45
FeO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
CaO	0,64	0,90	0,70	0,70	0,61	0,73	0,73	0,76	0,88	0,84	0,72	0,73	0,75	0,81	0,64	0,90	0,70	0,70	0,61	0,73	0,73	0,76	0,88	0,84	0,72	0,73	0,75	0,81
BaO	1,50	1,54	2,05	1,90	2,00	2,20	2,13	1,54	1,47	1,55	2,12	1,63	1,61	1,76	1,50	1,54	2,05	1,90	2,00	2,20	2,13	1,54	1,47	1,55	2,12	1,63	1,61	1,76
Na ₂ O	8,90	8,78	7,83	8,17	8,12	7,95	7,83	8,59	8,80	8,70	7,89	8,55	8,64	8,28	8,90	8,78	7,83	8,17	8,12	7,95	7,83	8,59	8,80	8,70	7,89	8,55	8,64	8,28
K ₂ O	94,71	94,64	94,38	94,18	95,22	95,20	94,71	93,40	94,76	94,71	95,09	93,67	94,97	95,10	94,71	94,64	94,38	94,18	95,22	95,20	94,71	93,40	94,76	94,71	95,09	93,67	94,97	95,10
Total	94,71	94,64	94,38	94,18	95,22	95,20	94,71	93,40	94,76	94,71	95,09	93,67	94,97	95,10	94,71	94,64	94,38	94,18	95,22	95,20	94,71	93,40	94,76	94,71	95,09	93,67	94,97	95,10
Cations pour 11 oxygènes																												
Si	3,085	3,129	3,098	3,099	3,099	3,083	3,107	3,138	3,129	3,129	3,095	3,128	3,095	3,108	3,085	3,129	3,098	3,099	3,099	3,083	3,107	3,138	3,129	3,129	3,095	3,128	3,095	3,108
AlIV	0,915	0,871	0,902	0,901	0,901	0,917	0,893	0,862	0,871	0,871	0,905	0,872	0,905	0,892	0,915	0,871	0,902	0,901	0,901	0,917	0,893	0,862	0,871	0,871	0,905	0,872	0,905	0,892
AlVI	1,777	1,724	1,794	1,772	1,798	1,785	1,793	1,764	1,753	1,753	1,778	1,759	1,788	1,764	1,777	1,724	1,794	1,772	1,798	1,785	1,793	1,764	1,753	1,753	1,778	1,759	1,788	1,764
Ti	0,017	0,033	0,023	0,026	0,011	0,023	0,022	0,017	0,011	0,019	0,028	0,017	0,016	0,031	0,017	0,033	0,023	0,026	0,011	0,023	0,022	0,017	0,011	0,019	0,028	0,017	0,016	0,031
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
Fe ²⁺	0,100	0,080	0,077	0,082	0,077	0,072	0,070	0,086	0,082	0,085	0,079	0,082	0,088	0,081	0,100	0,080	0,077	0,082	0,077	0,072	0,070	0,086	0,082	0,085	0,079	0,082	0,088	0,081
Mn	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,161	0,200	0,152	0,165	0,165	0,162	0,151	0,170	0,205	0,187	0,161	0,186	0,156	0,171	0,161	0,200	0,152	0,165	0,165	0,162	0,151	0,170	0,205	0,187	0,161	0,186	0,156	0,171
Ca	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
Ba	0,017	0,024	0,018	0,018	0,016	0,019	0,019	0,020	0,023	0,022	0,019	0,019	0,020	0,021	0,017	0,024	0,018	0,018	0,016	0,019	0,019	0,020	0,023	0,022	0,019	0,019	0,020	0,021
Na	0,195	0,201	0,266	0,248	0,257	0,283	0,275	0,203	0,191	0,202	0,273	0,214	0,209	0,227	0,195	0,201	0,266	0,248	0,257	0,283	0,275	0,203	0,191	0,202	0,273	0,214	0,209	0,227
K	0,763	0,753	0,669	0,701	0,688	0,674	0,666	0,745	0,753	0,745	0,670	0,739	0,737	0,704	0,763	0,753	0,669	0,701	0,688	0,674	0,666	0,745	0,753	0,745	0,670	0,739	0,737	0,704
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Total	9,031	9,017	8,999	9,013	9,013	9,021	8,999	9,006	9,020	9,013	9,008	9,016	9,014	8,999	9,031	9,017	8,999	9,013	9,013	9,021	8,999	9,006	9,020	9,013	9,008	9,016	9,014	8,999
Na+K	0,958	0,954	0,935	0,949	0,945	0,957	0,941	0,948	0,944	0,946	0,943	0,953	0,945	0,931	0,958	0,954	0,935	0,949	0,945	0,957	0,941	0,948	0,944	0,946	0,943	0,953	0,945	0,931
Mg#	0,617	0,714	0,663	0,668	0,683	0,692	0,683	0,663	0,713	0,687	0,670	0,695	0,641	0,679	0,617	0,714	0,663	0,668	0,683	0,692	0,683	0,663	0,713	0,687	0,670	0,695	0,641	0,679
Na#	0,204	0,210	0,285	0,261	0,272	0,296	0,292	0,214	0,202	0,213	0,290	0,225	0,221	0,244	0,204	0,210	0,285	0,261	0,272	0,296	0,292	0,214	0,202	0,213	0,290	0,225	0,221	0,244

Tableau VI-1 (suite) : résultats des analyses à la sonde électronique effectuées sur des monograins de phengite inclus dans des plots en résine époxy. Les grains de phengite sont issus de fractions de phengites séparées au sein de l'échantillon NOK10a. $Mg\# = Mg/(Mg+Fe^{2+})$; $Na\# = Na/(Na+K)$.

Phengites NOK10a 2+a					Phengites NOK10a 2+b				
Paramètres de maille					Paramètres de maille				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (d°)		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (d°)	
5,2216	9,0519	20,1249	95,7084		5,2332	9,0706	20,1716	95,7288	
Plans de réflexion					Plans de réflexion				
2 θ (d°)	d_{hkl} (Å)	Q (Å ⁻¹)	plans h,k,l		2 θ (d°)	d_{hkl} (Å)	Q (Å ⁻¹)	plans h,k,l	
1	8,832	10,012	0,628	(0 0 2)	1	8,811	10,036	0,626	(0 0 2)
2	17,716	5,006	1,255	(0 0 4)	2	17,675	5,018	1,252	(0 0 4)
3	19,614	4,526	1,388	(0 2 0)	3	19,573	4,535	1,385	(0 2 0)
4	19,701	4,506	1,394	(1 1 0)	4	19,658	4,516	1,391	(1 1 0)
5	19,818	4,480	1,403	(-1 1 1)	5	19,774	4,490	1,399	(-1 1 1)
6	20,114	4,415	1,423	(0 2 1)	6	20,072	4,424	1,420	(0 2 1)
7	20,572	4,317	1,455	(1 1 1)	7	20,529	4,326	1,452	(1 1 1)
8	20,908	4,249	1,479	(-1 1 2)	8	20,860	4,258	1,476	(-1 1 2)
9	21,547	4,124	1,524	(0 2 2)	9	21,501	4,133	1,520	(0 2 2)
10	22,322	3,983	1,578	(1 1 2)	10	22,275	3,991	1,574	(1 1 2)
11	22,838	3,894	1,614	(-1 1 3)	11	22,784	3,903	1,610	(-1 1 3)
12	23,752	3,746	1,677	(0 2 3)	12	23,700	3,754	1,674	(0 2 3)
13	24,773	3,594	1,748	(1 1 3)	13	24,721	3,601	1,745	(1 1 3)
14	25,427	3,503	1,794	(-1 1 4)	14	25,366	3,511	1,789	(-1 1 4)
15	26,549	3,357	1,871	(0 2 4)	15	26,491	3,365	1,867	(0 2 4)
16	26,710	3,337	1,883	(0 0 6)	16	26,648	3,345	1,878	(0 0 6)
17	27,754	3,214	1,955	(1 1 4)	17	27,696	3,221	1,951	(1 1 4)
18	28,511	3,131	2,007	(-1 1 5)	18	28,441	3,138	2,002	(-1 1 5)
19	29,787	2,999	2,095	(0 2 5)	19	29,721	3,006	2,090	(0 2 5)
20	31,129	2,873	2,187	(1 1 5)	20	31,063	2,879	2,182	(1 1 5)
21	31,962	2,800	2,244	(-1 1 6)	21	31,884	2,807	2,239	(-1 1 6)
22	33,356	2,686	2,339	(0 2 6)	22	33,280	2,692	2,334	(0 2 6)
23	34,369	2,609	2,408	(1 3 0)	23	34,295	2,615	2,403	(1 3 0)
24	34,439	2,604	2,413	(-1 3 1)	24	34,364	2,610	2,408	(-1 3 1)
25	34,524	2,598	2,419	(2 0 0)	25	34,447	2,604	2,413	(2 0 0)
26	34,802	2,578	2,437	(1 1 6)	26	34,721	2,584	2,432	(-2 0 2)
27	34,803	2,578	2,438	(-2 0 2)	27	34,727	2,583	2,432	(1 1 6)
28	34,897	2,571	2,444	(1 3 1)	28	34,822	2,576	2,439	(1 3 1)
29	35,104	2,556	2,458	(-1 3 2)	29	35,027	2,562	2,453	(-1 3 2)
30	35,695	2,515	2,498	(-1 1 7)	30	35,607	2,521	2,492	(-1 1 7)
31	35,874	2,503	2,510	(0 0 8)	31	35,790	2,509	2,504	(0 0 8)
32	36,000	2,495	2,519	(1 3 2)	32	35,923	2,500	2,513	(1 3 2)
33	36,336	2,472	2,541	(-1 3 3)	33	36,254	2,478	2,536	(-1 3 3)
34	36,588	2,456	2,558	(2 0 2)	34	36,508	2,461	2,553	(2 0 2)
35	37,180	2,418	2,598	(0 2 7)	35	37,095	2,424	2,593	(0 2 7)
36	37,379	2,406	2,612	(-2 0 4)	36	37,287	2,411	2,606	(-2 0 4)
37	37,634	2,390	2,629	(1 3 3)	37	37,554	2,395	2,624	(1 3 3)
38	38,086	2,363	2,659	(-1 3 4)	38	37,999	2,368	2,653	(-1 3 4)
39	38,710	2,326	2,701	(1 1 7)	39	38,625	2,331	2,696	(1 1 7)
40	39,651	2,273	2,764	(-1 1 8)	40	39,552	2,278	2,758	(-1 1 8)
41	39,745	2,268	2,771	(1 3 4)	41	39,659	2,273	2,765	(1 3 4)
42	39,834	2,263	2,777	(0 4 0)	42	39,748	2,268	2,771	(0 4 0)
43	39,875	2,261	2,779	(-2 2 1)	43	39,784	2,266	2,773	(-2 2 1)
44	40,016	2,253	2,789	(2 2 0)	44	39,927	2,258	2,783	(2 2 0)
45	40,098	2,249	2,794	(0 4 1)	45	40,012	2,253	2,788	(0 4 1)
46	40,262	2,240	2,805	(-2 2 2)	46	40,169	2,245	2,799	(-2 2 2)
47	40,299	2,238	2,808	(-1 3 5)	47	40,205	2,243	2,801	(-1 3 5)
48	40,681	2,218	2,833	(2 2 1)	48	40,591	2,223	2,827	(2 2 1)
49	40,687	2,217	2,833	(2 0 4)	49	40,599	2,222	2,828	(2 0 4)
50	40,883	2,207	2,847	(0 4 2)	50	40,794	2,212	2,841	(0 4 2)
51	41,165	2,193	2,865	(-2 2 3)	51	41,068	2,198	2,859	(-2 2 3)
52	41,212	2,190	2,868	(0 2 8)	52	41,116	2,195	2,862	(0 2 8)
53	41,848	2,159	2,911	(2 2 2)	53	41,756	2,163	2,905	(2 2 2)
54	41,888	2,157	2,913	(-2 0 6)	54	41,783	2,162	2,906	(-2 0 6)
55	42,164	2,143	2,932	(0 4 3)	55	42,072	2,148	2,926	(0 4 3)
56	42,272	2,138	2,939	(1 3 5)	56	42,180	2,142	2,933	(1 3 5)
57	42,556	2,124	2,958	(-2 2 4)	57	42,454	2,129	2,951	(-2 2 4)
58	42,812	2,112	2,975	(1 1 8)	58	42,716	2,117	2,968	(1 1 8)
59	42,916	2,107	2,982	(-1 3 6)	59	42,815	2,112	2,975	(-1 3 6)
60	43,485	2,081	3,019	(2 2 3)	60	43,390	2,085	3,013	(2 2 3)
61	43,794	2,067	3,040	(-1 1 9)	61	43,684	2,072	3,032	(-1 1 9)
62	43,906	2,062	3,047	(0 4 4)	62	43,809	2,066	3,041	(0 4 4)
63	44,399	2,040	3,080	(-2 2 5)	63	44,291	2,045	3,072	(-2 2 5)
64	45,164	2,008	3,130	(1 3 6)	64	45,065	2,012	3,123	(1 3 6)
65	45,283	2,003	3,138	(0 0 10)	65	45,175	2,007	3,131	(0 0 10)
66	45,421	1,997	3,147	(0 2 9)	66	45,314	2,001	3,140	(0 2 9)
67	45,552	1,991	3,155	(2 2 4)	67	45,453	1,995	3,149	(2 2 4)
68	45,886	1,978	3,177	(-1 3 7)	68	45,776	1,982	3,170	(-1 3 7)
69	46,068	1,970	3,189	(0 4 5)	69	45,965	1,974	3,182	(0 4 5)
70	46,377	1,958	3,209	(2 0 6)	70	46,275	1,962	3,203	(2 0 6)
71	46,652	1,947	3,227	(-2 2 6)	71	46,536	1,951	3,220	(-2 2 6)
72	47,084	1,930	3,255	(1 1 9)	72	46,977	1,934	3,248	(1 1 9)
73	47,890	1,899	3,308	(-2 0 8)	73	47,767	1,904	3,300	(-2 0 8)
74	48,007	1,895	3,316	(2 2 5)	74	47,902	1,899	3,309	(2 2 5)
75	48,103	1,892	3,322	(-1 1 10)	75	47,982	1,896	3,314	(-1 1 10)
76	48,373	1,882	3,339	(1 3 7)	76	48,265	1,886	3,332	(1 3 7)
77	48,609	1,873	3,355	(0 4 6)	77	48,498	1,877	3,347	(0 4 6)
78	49,164	1,853	3,391	(-1 3 8)	78	49,044	1,857	3,383	(-1 3 8)
79	49,274	1,849	3,398	(-2 2 7)	79	49,150	1,854	3,390	(-2 2 7)
80	49,791	1,831	3,431	(0 2 10)	80	49,672	1,835	3,423	(0 2 10)

Tableau VI-2 : paramètres de maille et caractérisation des plans de réflexion h,k,l de phengites du polytype 2M₁ de l'éclogite NOK10a analysées en fractions par diffraction X.

Phengites NOK10a 2-a				
Paramètres de maille				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (d°)	
5,2334	9,0684	20,1375	95,7631	
Plans de réflexion				
2 θ (d°)	$d_{h,k,l}$ (Å)	Q (Å ⁻¹)	plans h,k,l	
1	8,827	10,018	0,627	(0 0 2)
2	17,707	5,009	1,254	(0 0 4)
3	19,578	4,534	1,386	(0 2 0)
4	19,660	4,515	1,391	(1 1 0)
5	19,774	4,490	1,399	(-1 1 1)
6	20,078	4,422	1,421	(0 2 1)
7	20,535	4,325	1,453	(1 1 1)
8	20,862	4,258	1,476	(-1 1 2)
9	21,512	4,131	1,521	(0 2 2)
10	22,288	3,989	1,575	(1 1 2)
11	22,791	3,902	1,610	(-1 1 3)
12	23,718	3,751	1,675	(0 2 3)
13	24,743	3,598	1,746	(1 1 3)
14	25,380	3,509	1,790	(-1 1 4)
15	26,516	3,361	1,869	(0 2 4)
16	26,695	3,339	1,882	(0 0 6)
17	27,726	3,217	1,953	(1 1 4)
18	28,463	3,136	2,004	(-1 1 5)
19	29,754	3,003	2,093	(0 2 5)
20	31,102	2,875	2,185	(1 1 5)
21	31,914	2,804	2,241	(-1 1 6)
22	33,322	2,689	2,337	(0 2 6)
23	34,302	2,614	2,404	(1 3 0)
24	34,370	2,609	2,408	(-1 3 1)
25	34,448	2,603	2,413	(2 0 0)
26	34,719	2,584	2,432	(-2 0 2)
27	34,776	2,580	2,436	(1 1 6)
28	34,832	2,576	2,439	(1 3 1)
29	35,034	2,561	2,453	(-1 3 2)
30	35,645	2,519	2,495	(-1 1 7)
31	35,855	2,504	2,509	(0 0 8)
32	35,937	2,499	2,514	(1 3 2)
33	36,264	2,477	2,536	(-1 3 3)
34	36,520	2,460	2,554	(2 0 2)
35	37,145	2,420	2,596	(0 2 7)
36	37,291	2,411	2,606	(-2 0 4)
37	37,574	2,394	2,625	(1 3 3)
38	38,014	2,367	2,654	(-1 3 4)
39	38,684	2,328	2,699	(1 1 7)
40	39,600	2,276	2,761	(-1 1 8)
41	39,686	2,271	2,767	(1 3 4)
42	39,758	2,267	2,771	(0 4 0)
43	39,786	2,266	2,773	(-2 2 1)
44	39,930	2,258	2,783	(2 2 0)
45	40,023	2,253	2,789	(0 4 1)
46	40,170	2,245	2,799	(-2 2 2)
47	40,226	2,242	2,803	(-1 3 5)
48	40,598	2,222	2,828	(2 2 1)
49	40,627	2,221	2,829	(2 0 4)
50	40,808	2,211	2,842	(0 4 2)
51	41,070	2,198	2,859	(-2 2 3)
52	41,176	2,192	2,866	(0 2 8)
53	41,769	2,163	2,906	(2 2 2)
54	41,797	2,161	2,907	(-2 0 6)
55	42,089	2,147	2,927	(0 4 3)
56	42,216	2,141	2,935	(1 3 5)
57	42,459	2,129	2,951	(-2 2 4)
58	42,785	2,113	2,973	(1 1 8)
59	42,843	2,111	2,977	(-1 3 6)
60	43,410	2,084	3,014	(2 2 3)
61	43,741	2,069	3,036	(-1 1 9)
62	43,832	2,065	3,042	(0 4 4)
63	44,300	2,045	3,073	(-2 2 5)
64	45,109	2,010	3,126	(1 3 6)
65	45,258	2,004	3,136	(0 0 10)
66	45,384	1,998	3,144	(0 2 9)
67	45,481	1,994	3,151	(2 2 4)
68	45,812	1,981	3,172	(-1 3 7)
69	45,994	1,973	3,184	(0 4 5)
70	46,323	1,960	3,206	(2 0 6)
71	46,552	1,951	3,221	(-2 2 6)
72	47,056	1,931	3,254	(1 1 9)
73	47,797	1,903	3,302	(-2 0 8)
74	47,939	1,898	3,311	(2 2 5)
75	48,048	1,894	3,318	(-1 1 10)
76	48,319	1,884	3,336	(1 3 7)
77	48,535	1,876	3,350	(0 4 6)
78	49,089	1,856	3,386	(-1 3 8)
79	49,173	1,853	3,391	(-2 2 7)
80	49,752	1,833	3,429	(0 2 10)

Phengites NOK10a 4-b				
Paramètres de maille				
a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (d°)	
5,2357	9,0883	20,1613	95,6577	
Plans de réflexion				
2 θ (d°)	$d_{h,k,l}$ (Å)	Q (Å ⁻¹)	plans h,k,l	
1	8,815	10,031	0,626	(0 0 2)
2	17,682	5,016	1,253	(0 0 4)
3	19,534	4,544	1,383	(0 2 0)
4	19,639	4,520	1,390	(1 1 0)
5	19,760	4,493	1,399	(-1 1 1)
6	20,034	4,432	1,418	(0 2 1)
7	20,506	4,331	1,451	(1 1 1)
8	20,852	4,260	1,475	(-1 1 2)
9	21,467	4,139	1,518	(0 2 2)
10	22,251	3,995	1,573	(1 1 2)
11	22,783	3,903	1,610	(-1 1 3)
12	23,671	3,759	1,672	(0 2 3)
13	24,697	3,605	1,743	(1 1 3)
14	25,371	3,510	1,790	(-1 1 4)
15	26,466	3,368	1,866	(0 2 4)
16	26,658	3,344	1,879	(0 0 6)
17	27,673	3,223	1,949	(1 1 4)
18	28,452	3,137	2,003	(-1 1 5)
19	29,701	3,008	2,089	(0 2 5)
20	31,041	2,881	2,181	(1 1 5)
21	31,899	2,805	2,240	(-1 1 6)
22	33,265	2,693	2,333	(0 2 6)
23	34,238	2,619	2,399	(1 3 0)
24	34,310	2,614	2,404	(-1 3 1)
25	34,425	2,605	2,412	(2 0 0)
26	34,707	2,585	2,431	(1 1 6)
27	34,712	2,584	2,431	(-2 0 2)
28	34,763	2,581	2,435	(1 3 1)
29	34,977	2,565	2,449	(-1 3 2)
30	35,626	2,520	2,493	(-1 1 7)
31	35,804	2,508	2,505	(0 0 8)
32	35,864	2,504	2,509	(1 3 2)
33	36,210	2,481	2,533	(-1 3 3)
34	36,477	2,463	2,551	(2 0 2)
35	37,084	2,424	2,592	(0 2 7)
36	37,292	2,411	2,606	(-2 0 4)
37	37,495	2,399	2,620	(1 3 3)
38	37,961	2,370	2,651	(-1 3 4)
39	38,607	2,332	2,694	(1 1 7)
40	39,576	2,277	2,759	(-1 1 8)
41	39,602	2,276	2,761	(1 3 4)
42	39,668	2,272	2,765	(0 4 0)
43	39,750	2,268	2,771	(-2 2 1)
44	39,887	2,260	2,780	(2 2 0)
45	39,932	2,258	2,783	(0 4 1)
46	40,140	2,246	2,797	(-2 2 2)
47	40,173	2,245	2,799	(-1 3 5)
48	40,547	2,225	2,824	(2 2 1)
49	40,563	2,224	2,825	(2 0 4)
50	40,716	2,216	2,835	(0 4 2)
51	41,046	2,199	2,857	(-2 2 3)
52	41,109	2,196	2,862	(0 2 8)
53	41,709	2,165	2,902	(2 2 2)
54	41,800	2,161	2,908	(-2 0 6)
55	41,996	2,151	2,921	(0 4 3)
56	42,125	2,145	2,929	(1 3 5)
57	42,439	2,130	2,950	(-2 2 4)
58	42,700	2,117	2,967	(1 1 8)
59	42,789	2,113	2,973	(-1 3 6)
60	43,341	2,088	3,010	(2 2 3)
61	43,712	2,071	3,034	(-1 1 9)
62	43,737	2,070	3,036	(0 4 4)
63	44,282	2,045	3,072	(-2 2 5)
64	45,012	2,014	3,120	(1 3 6)
65	45,193	2,006	3,132	(0 0 10)
66	45,311	2,001	3,139	(0 2 9)
67	45,402	1,998	3,145	(2 2 4)
68	45,756	1,983	3,169	(-1 3 7)
69	45,898	1,977	3,178	(0 4 5)
70	46,238	1,963	3,200	(2 0 6)
71	46,535	1,952	3,220	(-2 2 6)
72	46,963	1,935	3,248	(1 1 9)
73	47,797	1,903	3,302	(-2 0 8)
74	47,850	1,901	3,305	(2 2 5)
75	48,013	1,895	3,316	(-1 1 10)
76	48,216	1,887	3,329	(1 3 7)
77	48,436	1,879	3,343	(0 4 6)
78	49,030	1,858	3,382	(-1 3 8)
79	49,155	1,853	3,390	(-2 2 7)
80	49,672	1,835	3,423	(0 2 10)

Tableau VI-2 (suite) : paramètres de maille et caractérisation des plans de réflexion h,k,l de phengites du polytype 2M₁ de l'éclogite NOK10a analysées en fractions par diffraction X.

	$\delta^{18}\text{O}$	\pm
Phengites de l'échantillon NOK10a		
<i>Phengites du groupe 1</i>		
NOK10a 1-a	5.89	0.03
NOK10a 2+a	6.35	0.04
NOK10a 2+b	6.09	
NOK10a 4-b	5.89	0.10
<i>phengites du groupe 2</i>		
NOK10a 2-a	6.56	
NOK10a 2-b	6.17	
<i>Phengites du groupe 3</i>		
NOK10a 1-b	6.13	0.03
Phengites de l'échantillon NOK10d		
NOK10d 1-	6.58	0.17
NOK10d 2+b	6.47	0.06
NOK10d 2+a	6.38	0.10
NOK10d 4+b	6.25	0.18
NOK10d 4+d	6.42	0.08
Standard (22 analyses)		
NBS28	9.49	0.08

Tableau VI-3 : valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ obtenus pour différentes fractions de phengites des échantillons NOK10a et NOK10d, et le standard NBS28.

***A*nnexe 7 :**
Articles scientifiques publiés

Préface	483
----------------------	------------

Article 1	485
------------------------	------------

Schneider, J., Bosch, D., Monié, P., Guillot, S., García-Casco, A., Lardeaux, J.M., Luís Torres-Roldán, R. & Millán Trujillo, G., 2004. Origin and evolution of the Escambray Massif (Central Cuba): an example of HP/LT rocks exhumed during intraoceanic subduction. *Journal of Metamorphic Geology*, **22**, 227-247.

Article 2	507
------------------------	------------

García-Casco, A., Luís Torres-Roldán, R., Millán, G., Monié, P. & Schneider, J., 2002. Oscillatory zoning in eclogitic garnet and amphibole, Northern Serpentine Melange, Cuba: a record of tectonic instability during subduction? *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 581-598.

Préface

Ces publications relatives à l'étude des éclogites de Cuba (éclogites du massif de l'Escambray et éclogites du "Northern Serpentine Melange") ont été réalisées suite à des données acquises durant mon stage de DEA et des travaux de thermobarométrie et géochronologie Rb/Sr et Ar/Ar réalisés au cours de cette thèse en parallèle de l'étude des éclogites de l'Arc de Bergen.

Origin and evolution of the Escambray Massif (Central Cuba): an example of HP/LT rocks exhumed during intraoceanic subduction

J. SCHNEIDER,¹ D. BOSCH,¹ P. MONIÉ,² S. GUILLOT,³ A. GARCÍA-CASCO,⁴ J. M. LARDEAUX,⁵ R. LUÍS TORRES-ROLDÁN⁴ AND G. MILLÁN TRUJILLO⁶

¹Laboratoire de Tectonophysique, CNRS UMR 5568, Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cédex, France (schneider@dstu.univ-montp2.fr)

²Laboratoire de Dynamique de la Lithosphère, CNRS UMR 5573, Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cédex, France

³Laboratoire de Dynamique de la Lithosphère, CNRS UMR 5570, Université Lyon I et ENS-Lyon, bât. Géode, 27 bd du 11 Novembre, 69622 Villeurbanne, France

⁴Departamento De mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain

⁵Géosciences Azur, CNRS UMR 6526, Université de Nice, 28 Av. de Valrose, BP 2135, 06103 Nice Cédex 2, France

⁶Instituto de Geología y Palaeontología, Via Blanca y Carretera Centra, La Habana, Cuba

ABSTRACT High-pressure (HP) metabasites from the Sancti Spiritus dome (Escambray massif, Central Cuba) have been studied in order to better understand the origin and evolution of the Northern Caribbean boundary plate during the Cretaceous, in a global subduction context. Geochemical and petrological studies of these eclogites reveal two groups with contrasting origins and pre-subduction metamorphic histories. Eclogites collected from exotic blocks within serpentinite (mélange zone) originated from a N-MORB type protolith, do not record pre-eclogitic metamorphic history. Conversely eclogites intercalated in Jurassic metasedimentary rocks (non-mélange zone) have a calc-alkaline arc-like origin and yield evidence for a pre-subduction metamorphic event in the amphibolite facies. However, all the studied Escambray eclogites underwent the same eclogitic peak (around 600 °C at 16 kbar), and followed a cold thermal gradient during their exhumation (estimated at around 13.5 °C km⁻¹), which can suggest that this exhumation was coeval with subduction. Concordant geochronological data (Rb/Sr and Ar/Ar) support that the main exhumation of HP/LT rocks from the Sancti Spiritus dome occurred at 70 Ma by top to SW thrusting. The retrograde trajectory of these rocks suggests that the north-east subduction of the Farallon plate continued after 70 Ma. The set-off to the exhumation can be correlated with the beginning of the collision between the Bahamas platform and the Cretaceous island arc that induced a change of the subduction kinematics. The contrasting origin and ante-subduction history of the analysed samples imply that the Escambray massif consists of different geological units that evolved in different environments before their amalgamation during exhumation to form the present unit III of the massif.

Key words: Cuba; exhumation; HP/LT rocks; Rb/Sr–Ar/Ar geochronology.

INTRODUCTION

Because of incomplete knowledge about the dynamic, chemical and isotopic processes operating during exhumation of high-pressure (HP) rocks, the mechanisms that bring high to ultra high-pressure (UHP) metamorphic rocks to the Earth's surface are still a matter of debate (e.g. Ernst & Liou, 1999). In most cases, exhumation of such rocks is modelled in continental collision zones, such as the Caledonides, the Himalayas, the Alps and the Dabie Shan, emphasizing the role of buoyancy and boundary strengths as driving forces of this process (Ahnert, 1970; England & Holland, 1979; Davies & Von Blanckenburg, 1995; Chemenda *et al.*, 1995). Information relevant to the early exhumation stages is rarely obtained due to the importance of the late collisional events affecting most

orogenic belts. However, in some active subduction zones where evidence of continental collision is lacking (e.g. Marianna Trench, New Guinea), the exposure of large amounts of blueschist and eclogite suggests that exhumation of deeply subducted rocks can occur before collision, during the early stages of plate convergence. (Platt, 1986; Allemand & Lardeaux, 1997).

The study of the high-pressure rocks outcropping in North-Caribbean margin is particularly interesting to shed some light on the early stages of evolution of an orogen (Fig. 1). HP rocks associated with a relatively well preserved palaeo-subduction zone are described in several places in central America such as Cuba, and have not been affected by the large scale E–W shear-zones active along the northern and southern Caribbean plate boundaries. In the central part of Cuba, HP/LT rocks crop out in the Escambray massif

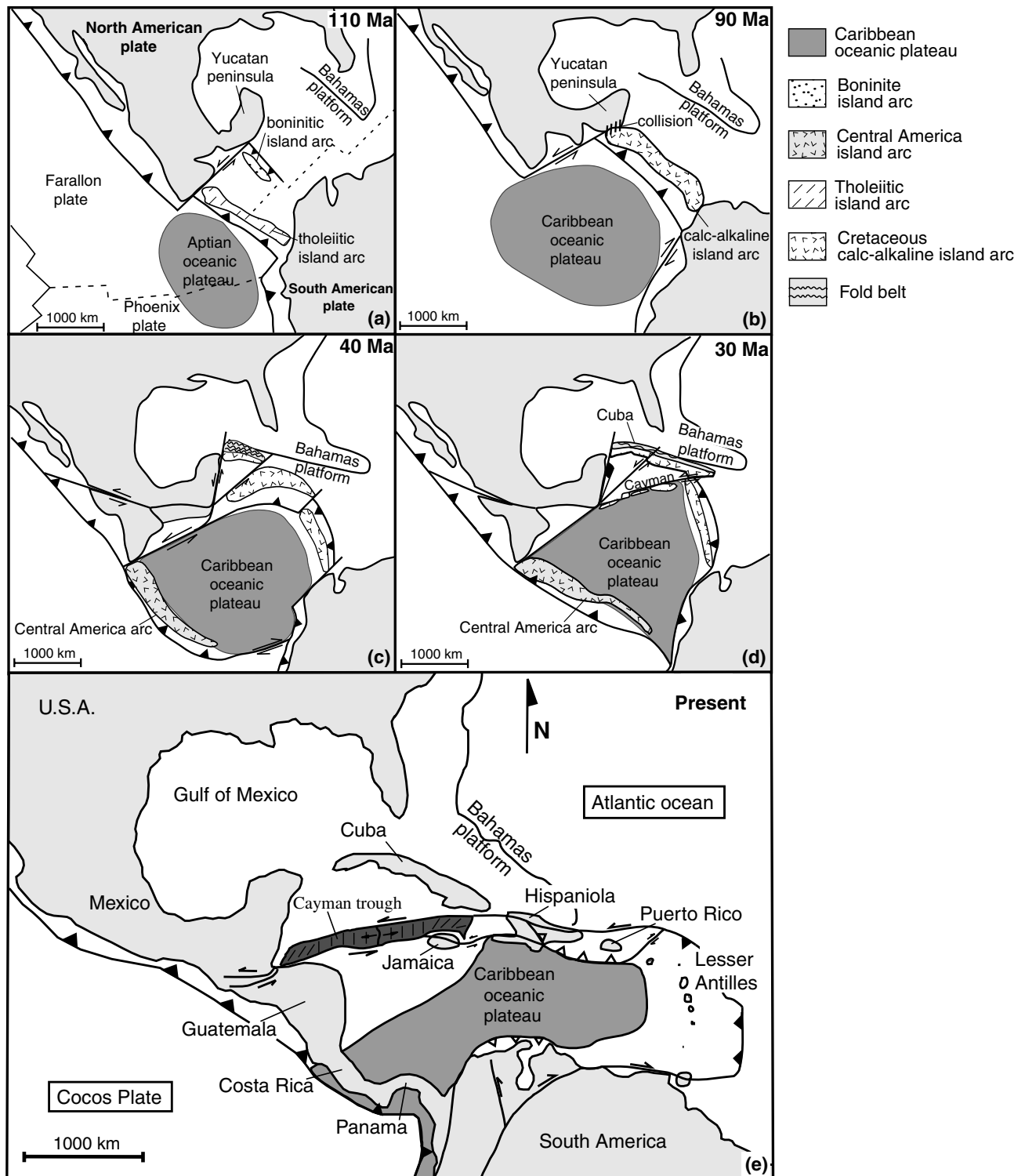


Fig. 1. (a)–(d) Geodynamic evolution of the Caribbean plate from Cretaceous to Eocene, modified after Huston *et al.* (1998) and Kerr *et al.* (1999). (e) Present-day map of the Caribbean area after Lebron & Perfit (1993) and Gordon *et al.* (1997).

(South-western Cuban terranes; Fig. 2). Eclogites form metre to hectometre-size boudins enclosed in a serpentinite matrix or intercalated within metasediments.

They were probably formed during the Cretaceous convergence between the Farallon plate and the Atlantic plate (Kerr *et al.*, 1999), although there is no

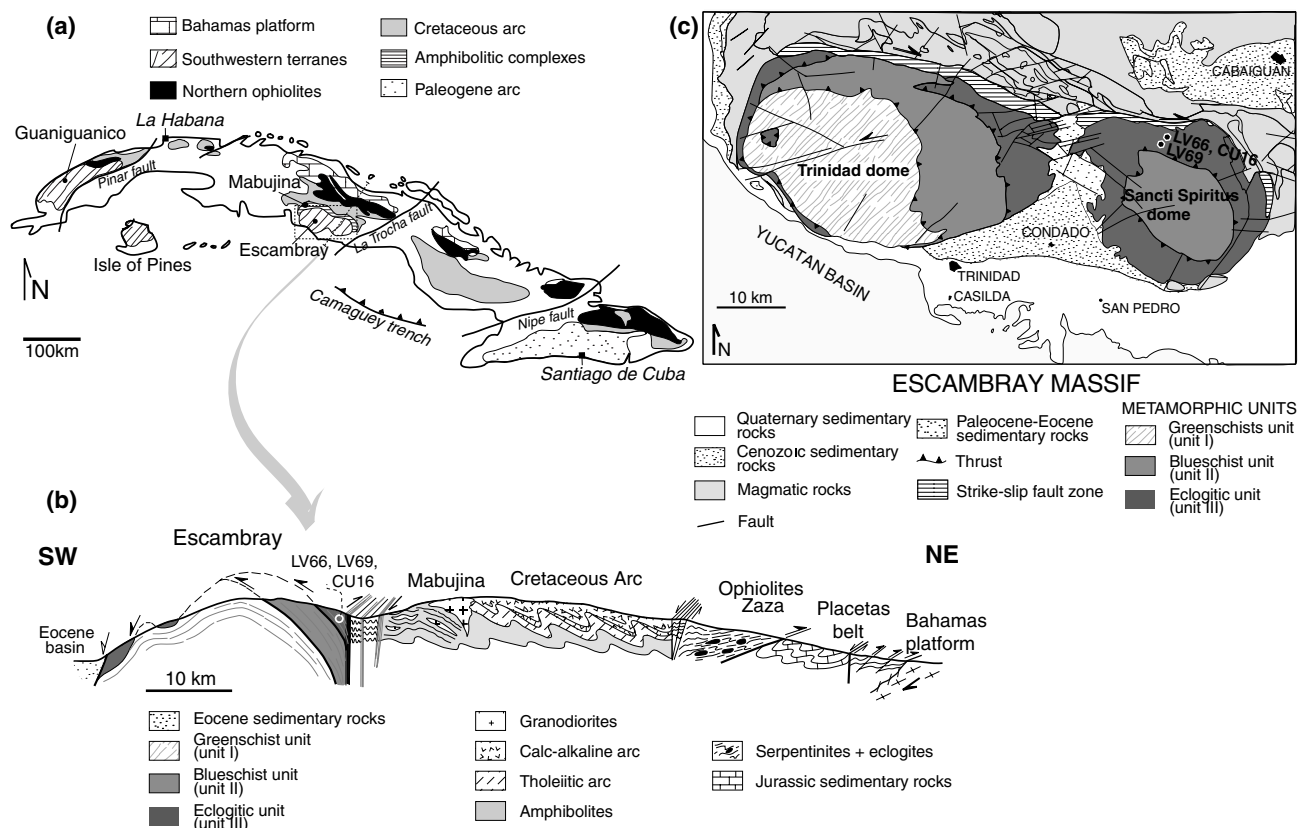


Fig. 2. (a) Geological sketch map of Cuba after Iturralde-Vinent (1996). Dashed line represents the line of section (b) and the box reports to map (c) location. (b) Central Cuba schematic cross section with sample locations. Thickness of the various units is not necessarily at scale. (c) Geological map of Escambray massif after Millán (1997b) with location of samples LV69, LV66 and CU16.

consensus about their geodynamic setting. New petrological, geochemical and geochronological data in this paper are used to identify the origin of these HP rocks and mechanisms responsible for HP rock exhumation during active subduction.

Geological setting

The Island of Cuba is a part of the northern segment of the Greater Antilles volcanic arc, which borders the Caribbean boundary plate and results from the collision between the Cretaceous island arc and the Bahamas platform in the Late Palaeocene to Early Eocene time (Burke, 1988; Pindell, 1993; Mann *et al.*, 1995; Iturralde-Vinent, 1996; Huston *et al.*, 1998). Since the Palaeocene–Early Eocene, Cuba has been isolated from the Caribbean plate by a sinistral strike-slip fault related to the opening of the Cayman ridge (Wadge & Burke, 1983; Mann *et al.*, 1995; Gordon *et al.*, 1997; Fig. 1). According to current models, the Cretaceous island arc was originally built during the subduction of the Farallon plate beneath the North American plate (Fig. 1a). The development of an oceanic plateau in front of the Pacific subduction zone at the latitude of Central America between the Cenomanian and the

Turonian (Kerr *et al.*, 1997; Sinton *et al.*, 1998) induced a change of the subduction velocity accommodated by the onset of two strike-slip fault systems. Progressively, the incorporation of continental sediments in the subduction trench during the progression of the Cretaceous island arc between the North and South American plates induced a change in the island arc magmatism from tholeiitic to calc-alkaline (Kerr *et al.*, 1999; Fig. 1b). In the Campanian–Maestrichtian, the north-western part of the Cretaceous island arc collided with the Yucatan peninsula (Pindell & Barrett, 1990; Gordon *et al.*, 1997; Grafe *et al.*, 2001; García-Casco *et al.*, 2001) which resulted in the cessation of the arc magmatic activity, and in a change in the subduction regime (Fig. 1c). At the end of the Cretaceous, the subduction polarity in front of the north-eastern part of the plateau reversed and the subduction of the Atlantic plate started beneath the proto-Caribbean plate.

A consequence of the collision of the western segment of the Cretaceous island arc with the Yucatan peninsula and of the approach of the collision between the Bahamas platform and the Greater Antilles arc is the rotation of the north strike-slip fault system from north-east to east. This involved the progressive

accretion of the northern part of the Yucatan basin and of western and central Cuba to the North American plate from the Palaeocene to the Mid-Eocene (Bralower & Iturralde-Vinent, 1997; Gordon *et al.*, 1997; Huston *et al.*, 1998). This was followed by the accretion of the southern part of Cuba and Hispaniola during the Mid to Late-Eocene (Gordon *et al.*, 1997; Huston *et al.*, 1998), and finally of Puerto Rico during the Oligocene (Dolan *et al.*, 1991; Fig. 1d).

Thus, Cuba appears to be built from a series of post-Jurassic accreted terranes of both continental and oceanic affinities (Iturralde-Vinent, 1994; Fig. 2a). Western Cuba is essentially composed of Jurassic sedimentary rocks correlated with continental sequences of Jurassic sedimentary rocks from the Gulf of Mexico. Eastern Cuba represents an uplifted part of the Cayman rise (Perfit & Heezen, 1978). This paper focuses on the central part of Cuba (Fig. 2b); an area that can be divided into two main units: relative autochthonous units that are part of the Bahamas platform to the north, allochthonous oceanic terranes belonging to the Caribbean plate to the South and allochthonous metamorphic terranes (Escambray) further to the South. Autochthonous terranes are composed of folded Jurassic to Cretaceous sedimentary rocks (Bahamas platform) and Palaeocene–Eocene foreland basin sedimentary rocks. Allochthonous terranes of the northern segment consist of an ophiolitic mélange containing remains of a Cretaceous island arc and associated back-arc basin (Kerr *et al.*, 1999) that are thrust over the autochthonous fold belt. Eclogitic lenses occur in this mélange as boudins embedded in serpentinite (Millán, 1996a; García-Casco *et al.*, 2002). The southern part is composed of Jurassic to Cretaceous sedimentary rocks of continental margin type, along with some ophiolites and Cretaceous volcanic arc suites exposure (Somin & Millán, 1981; Blein *et al.*, 2003). The Mabujina and the Escambray massifs are present in the south, separated by a sinistral strike slip fault. The Mabujina amphibolitic unit is interpreted as the basement of the Late Cretaceous island arc (Millán, 1996b), and could represent an older Pacific arc accreted to the Early Cretaceous Caribbean arc (Blein *et al.*, 2003). Ar/Ar and Rb/Sr dating of pegmatites and granodiorites cross cutting the massif yielded ages between 90 and 75 Ma and are interpreted as dating the collision between the Yucatan and the Cretaceous island arc (Grafe *et al.*, 2001).

The Escambray massif, one of the three metamorphic complexes of the South-Western Cuban terranes, lies tectonically below Mabujina. Escambray is composed of two metamorphic domes separated by a Palaeogene sedimentary cover (Fig. 2c): the Trinidad dome and the Sancti Spiritus dome (Somin & Millán, 1981; Millán & Somin, 1985; Millán, 1997b). The Escambray massif is mainly composed of siliciclastic metasedimentary rocks and subordinate marbles, metabasic rocks and serpentinites. Palaeontological

studies (Millán & Somin, 1985) reveal that these rocks are Jurassic to Cretaceous in age and can be divided into three units. Unit I, the lower structural unit is composed of greenschist facies rocks of pelitic and carbonate composition and records metamorphic conditions below 500 °C at 7–8 kbar (Grevel, 2000). Unit II, made of metasedimentary sequences that include basic to ultrabasic boudins, experienced a lawsonite-blueschist metamorphic facies. Similar metasedimentary sequences with eclogitic lenses preserved in a serpentinite or metasedimentary matrix form the uppermost unit III. Peak metamorphic conditions for this unit are estimated at 530–630 °C for a pressure of 16–25 kbar (Grevel, 2000). These units form a nappe pile associated with early top to the WSW or SW thrusting structures (Millán, 1989 and pers. obs.) emphasized by eclogitic minerals (garnet–omphacite–rutile) in unit III, blueschist minerals (glaucofane–lawsonite) in unit II and greenschist minerals (chlorite–epidote) in unit I. Late extensional tectonics are responsible for the opening of a continental basin during the Palaeocene in the south-eastern part. This basin was infilled by sedimentary detritus derived from the exhumed eclogites and blueschists during the Eocene (Millán & Somin, 1981).

Previous geochronological studies in the Escambray massif yielded ages between 68 and 85 Ma on white mica with the K–Ar method (Millán & Somin, 1985; Hatten *et al.*, 1988; Iturralde-Vinent *et al.*, 1996) and around 100 Ma for zircon using conventional U–Pb procedures (Hatten *et al.*, 1988). The 100 Ma ages are interpreted as the age of the HP metamorphism, while late Cretaceous ages are interpreted as exhumation ages. In order to better constrain the timing of exhumation of the Escambray massif, three unaltered samples (LV66, LV69 & CU16) were selected for petrological study and Rb/Sr and Ar/Ar geochronology. The selected samples belong to unit III of the Escambray massif and were collected in the Sancti Spiritus dome. LV69 was collected from an eclogitic lens in serpentinites (mélange zone) and LV66 and CU16 were collected from an intercalation within the metasedimentary rocks of Loma la Gloria formation (non-mélange zone), which is correlated with Jurassic rocks from the Guaniguanico terrane (Millán, 1997a; Fig. 2(b–c)).

ANALYTICAL PROCEDURES

Mineral analyses

Mineral analyses were performed at Montpellier II University on a microprobe CAMECA SX100. Analytical conditions were a 20 kV accelerating voltage and 10 nA beam current. Both synthetic and natural SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, albite, orthose, forsterite, wollastonite and rhodonite were used as calibration standards. The procedure of Morimoto (1988) for the calculation of Fe³⁺ in clinopyroxene was not used because it gives Fe³⁺/(Fe³⁺ + Fe²⁺) ratios close to, or equal to unity in some analyses, with Mg# = 1 (i.e. Fe²⁺ = 0) which we consider unacceptable. This problem was discussed by Cawthorn & Collerson (1974), who devised a calculation

scheme to minimize the amount of calculated Fe^{3+} in sodi-calcic and sodic clinopyroxene. Compositional phase diagrams were generated using Cspace (Torres-Roldán *et al.*, 2000). Mineral and end-member abbreviations are after Kretz (1983), except sodi-calcic amphibole (NaCa Am), phengite (ph), celadonite (cel) and ferro-glaucophane (fgln).

Geochemical procedures

Whole rock major element analyses were performed at the CRPG Nancy. Trace and REE determinations on whole rocks and on separated mineral fractions were measured by conventional nebulisation ICP-MS using a VG Plasmaquad 2 (ISTEEM, Montpellier II University). Digestion procedures and standards used are similar to those described in Ionov *et al.* (1992). Rb and Sr concentrations were determined by isotopic dilution. Mineral fractions were obtained after crushing and sieving (100–125 μm size fractions) of samples, magnetic separation using a Frantz isodynamic separator, heavy liquids separation and finally careful handpicking. The optical study of inclusions in garnet reveals the presence of clinozoisite, apatite and rutile, while a SEM study identified minute zircon inclusions. In order to reduce or eliminate the disturbing effects induced by these inclusions for the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio determination, a series of leaching experiments was performed on garnet fractions, following the procedure described by Zhou & Hensen (1995). Separated minerals were first washed with acetone, and then with distilled water before grinding in an agate mortar. At this stage, the mineral fractions were leached in 2.5 N HCl to remove surface impurities and alteration traces before they were weighed. Garnet was leached with a 2:1 mixed solution of 13 N HNO_3 and 6 N HCl at 120 °C for 2 days, in order to remove phosphate inclusions (monazite or apatite). Solutions were then centrifuged to remove leachates. Solid residuals were rinsed three times with distilled water before weighing. After this stage, the weight difference was important, up to 50% for some garnet fraction. As the silicate phases cannot be dissolved in an HCl/ HNO_3 acid mixture, the weight loss is attributed to dissolution of the nonsilicate phases. Garnet was subsequently oxidised in concentrated HNO_3 at 180 °C overnight to make the digestion easier, and finally digested over pressure in Teflon® bombs in a 2:1 mixture of 48% HF and 13 N HNO_3 at 180 °C for three days. The other minerals were digested in Savilex® beakers with the same mixture for two days at 120 °C. After dissolution, all mineral fractions were evaporated and then put in an 6 N HCl solution for several hours in order to complex the REE. After a last centrifugation to eliminate the undigested solid residue (zircon and rutile for instance), and amorphous silica, a fraction of each solution was recovered and spiked for Rb and Sr concentration calculations. Finally all solutions were again evaporated, and then dilute HCl was added before introduction into the micro-column containing the ionic exchange resin (AG50W-X12). Chemical separations were carried out following the procedure described by Birck & Allègre (1978). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were measured on a VG sector mass spectrometer at the Montpellier II University, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of four NBS 987 standards analysed during the course of this study yielded an average at 0.710245 ± 0.0000015 (2 σ). $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios were measured on a Finnigan MAT spectrometer at the Paul Sabatier University of Toulouse. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of three 'Rennes' standards yielded average at 0.511987 ± 0.000006 (2 σ). Corrections for 'in-situ' Rb and Sm decay for calculation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ initial ratios, respectively, were carried out with the age of the regional metamorphism (70 Ma, see Geochronological section). Isochrons were calculated using the ISOPLOT program (Ludwig, 1994).

Ar/Ar dating procedure

After crushing, 1000–500 μm size fractions were recovered and mica and amphibole were hand-picked under a binocular microscope for argon analyses. After acetone, alcohol and distilled water washing, single grains were irradiated in the McMaster nuclear centre

(Canada) together with several MMHb monitor grains (Samson & Alexandre, 1987). Single crystals were degassed with a laser-probe using two procedures, step heating and spot ablation at Montpellier II University. The analytical device is similar to that described by Dalrymple (1989) and consists of a continuous 6 W argon-ion laser equipped with a programmable beam shutter, optics for laser beam focusing, a CCD camera used to monitor the experiments, a 300cc extraction-cleanup line and a MAP 215–250 mass spectrometer with a Nier ion source and Johnston MM1 electron multiplier (Monié *et al.*, 1994). Minerals were placed in drilled cores made on a copper plate and heated with a focused or defocused laser beam depending on the procedure chosen for degassing. For step heating experiments, minerals were exposed to the laser beam during 30 s for each step. Spot ablation was achieved using an exposure time of 30 ms for each spot on the beam shutter. Each age determination requires approximately 20 min for laser scanning, gas cleaning and data acquisition. Blanks were monitored every two or three experiments, and were about 3.10^{-12} CC and 6.10^{-14} CC for masses 40–36, respectively. For each analysis, classical isotope corrections including blanks, mass discrimination, radioactive decay of ^{37}Ar and ^{39}Ar and irradiation-induced mass interferences were applied. The quoted errors represent 1 σ deviation and were calculated after McDougall & Harrison (1988). Isochron ages were calculated following the regression technique of York (1969). Generally, the low-temperature heating steps exhibit scatter on isochron diagrams and were excluded from the regression.

PETROLOGY

Mineral assemblages

Minerals present in samples LV66 and CU16 are garnet, omphacite, epidote, glaucophane, paragonite, phengite, quartz, rutile and albite. Epidote and white mica define the main foliation. Garnet occurs as (i) large porphyroblasts (1–3 mm) with inclusion-rich cores (inclusions of Qtz, Rt, Ap and graphite) surrounded by inclusion-poor rims, and (ii) inclusion-poor small neoblasts (100–25 μm). The large porphyroblasts are optically zoned with a darker core and appear to be in textural equilibrium with omphacite, epidote and mica. In CU16, large garnet does not show any euhedral boundary, except in some contacts with omphacite. Most minerals show many fractures filled with chlorite, suggesting a more advanced stage of retrogression relative to LV66 (Fig. 3a–c). The same sample has large patches of glaucophane closely associated with paragonite including skeletons of garnet and omphacite. In LV66 glaucophane is optically zoned suggesting three growth stages (Fig. 3b). There is a clear inner core, a dark outer core edged by omphacite and garnet and a clear rim that includes the omphacite and garnet. Epidote (Czo and Zo) is present as inclusions in garnet and in the matrix. Albite has been observed in CU16 in contact with clinozoisite and paragonite.

In contrast to the mica/epidote dominated matrix of samples CU16 and LV66, the matrix of sample LV69 is dominated by sodi-calcic amphibole and epidote (Fig. 3d–e). The minerals found in this sample are garnet, sodi-calcic amphibole, omphacite, epidote, phengite, glaucophane, quartz, rutile and apatite. Garnet is generally euhedral and often rimmed by chlorite. However some unaltered rims display textural



Fig. 3. Representative photomicrographs describing textural relationships in the Escambray eclogites. (a) Glaucophane core b grew during prograde metamorphism together with Grt, Omp, Ep and micas. Secondary rim b includes eclogitic minerals (Grt and Omp can be seen on the picture). (b) Amphibole zoning in LV66 where pre-eclogitic magnesiochloritophane (core a) can be observed. (c) Large patches of omphacite infilled by chlorite and including paragonite. (d) Blueschist imprint in eclogite LV69 where Gln replaces NaCa Am at the edge of garnet surrounded by chlorite. (e) Garnet from LV69 including pre-eclogitic magnesiochloritophane.

equilibrium with garnet, omphacite, phengite and sodic-calcic amphibole. Garnet cores are rich in quartz, rutile, apatite, epidote, graphite and blue-green amphibole inclusions (Fig. 3e). Locally glaucophane occurs at the edge of the garnet rimmed by chlorite, attesting to a blueschist facies overprint (Fig. 3d).

MINERAL CHEMISTRY

Garnet

Two kinds of garnet have been distinguished according to optical and chemical zoning. 'Garnet a' is present

only in samples LV66 and CU16 and corresponds to the darker core of the large porphyroblasts (Fig. 4, Table 1a). 'Garnet b' is present in all samples and corresponds to the clear rim of the large porphyroblasts and to the small neoblasts in samples LV66 and CU16 (Fig. 4, Table 1a). Both types of garnet are almandine-rich but 'garnet b' has higher Ca [~ 0.85 vs. 0.50 atom per formula unit (apfu)] and lower Mn (0.09 – 0.04 vs. 0.35 apfu) contents. $Mg\#$ ($= Mg / (Mg + Fe)$) increases at the rim of 'garnet b' (0.2 – 0.3), suggesting higher P – T conditions. Because there is a strong chemical discontinuity in passing from 'garnet a' to 'garnet b', 'garnet a' seems to be a relic of a

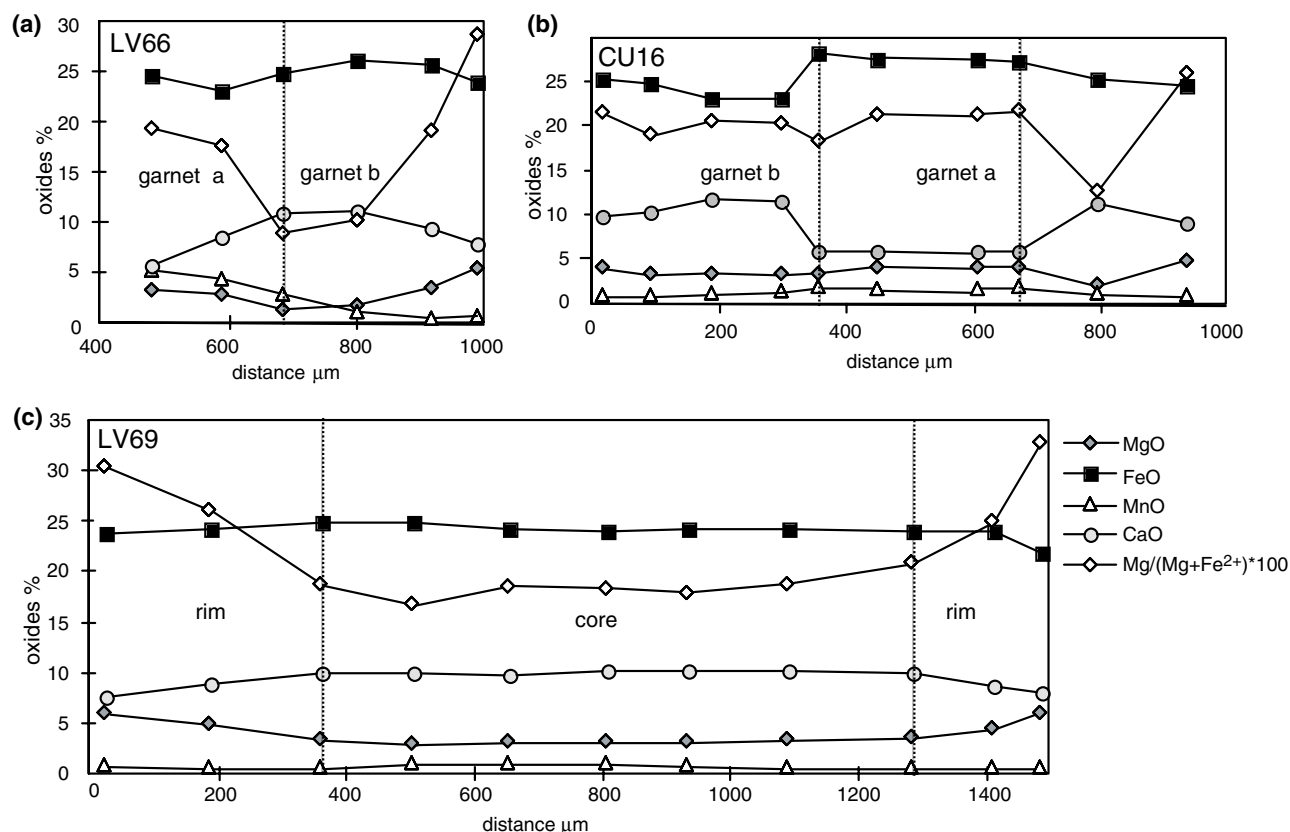


Fig. 4. Zoning pattern in terms of oxide wt% in garnet from LV69, CU16 and LV66.

distinct metamorphic event possibly unrelated to the HP event.

Amphibole

In sample LV66 there are three growth stages of amphibole identified by petrographic and chemical analysis: 'amphibole a' and 'amphibole b' (core b, and rim b) (Figs 3a–b & 5b, Table 1b). 'Amphibole a' corresponds to the inner core and is a sodi-calcic amphibole (magnesiokatophorite ($(\text{Na} + \text{K})_{\text{A}} = 0.57$)). 'Amphibole b' is a sodic amphibole (glaucophane). Relative to rim b, core b has higher Ca (*c.* 0.21 vs. 0.11 apfu) and lower Si (*c.* 7.84 vs. 7.92 apfu) contents. Also, Al and Mg# decrease toward rim b from 1.93 to 1.77 apfu and 0.70–0.59 apfu, respectively.

In CU16, only 'amphibole rim b' is present (Fig. 5a, Table 1b). The compositional trend yields a core richer in Si (*c.* 7.95. vs. 7.85 apfu), and poorer in Ca (0.06 vs. 0.10–0.35 apfu). Mg# is constant throughout core to rim (*c.* 0.65 apfu). Based on textural relations, 'amphibole b' core is related to the prograde eclogitization, and the rim to retrogression in the blueschist facies. The lack of textural relation between 'amphibole a' and the other phases does not allow for the establishment of a temporal relation

between 'amphibole a', 'garnet a' or a previous metamorphic event.

In LV69, three generations of distinct amphibole are recognized. Magnesiokatophorite with low Mg# (0.56) and low Si (6.59 apfu) is found as inclusions in garnet, and belongs to the pre-eclogitic stage (Figs 3e & 5c, Table 1b). Sodi-calcic amphibole dominates the matrix (Fig. 5c, Table 1b). Core to rim, the matrix grains indicates a decrease in Si from 7.30 to 6.85 apfu, Mg# from 0.83 to 0.74 and NaB from 0.76 to 0.67 apfu, and an increase in Al from 1.59 to 2.24 apfu, Ca from 1.16 to 1.29 apfu and NaA from 0.25 to 0.45 apfu. This trend is considered to represent the prograde eclogitisation. Glaucophane appears as a product of retrogression (Figs 3d & 5c, Table 1b). Its composition (Si *c.* 7.82, Al *c.* 1.80, Na *c.* 1.88, Ca *c.* 0.16 apfu and Mg# *c.* 0.67) is similar to that of glaucophane from samples LV66 and CU16.

Omphacite

Following the calculation scheme of Cawthorn & Collerson (1974), the calculated Mg# in omphacite are 0.77 (CU16), 0.76 (LV66) and 0.78–0.80 (LV69). The core in CU16 and LV69 omphacite is richer in jadeite than their rims ($X_{\text{jd}} = 0.52$ vs. 0.50 in CU16; 0.48 vs. 0.44 in LV69; Table 1c).

Table 1. Representative microprobe analyses of garnet (a), amphibole (b), clinopyroxene (c), white mica (d) and Ep-Chl-Pl (e) from eclogites LV69, LV66 and CU16. * Mn³⁺ for epidote.

Sample	CU16			LV66			LV69	
	core b garnet b	core a garnet a	rim b garnet b	core b garnet b	rim b garnet b	core a garnet a	Core	rim
Comment	min. Mg#		max. Mg#	min. Mg#	max. Mg#		min. Mg#	max. Mg#
SiO ₂	37.77	37.19	38.26	37.25	38.01	36.02	36.60	38.63
TiO ₂	0.12	0.00	0.03	0.13	0.03	0.00	0.13	0.04
Al ₂ O ₃	21.76	20.98	22.02	21.73	22.21	20.93	21.74	22.23
FeO	24.52	30.06	25.91	26.46	25.18	28.27	26.81	24.64
MnO	1.32	1.68	0.71	0.84	0.64	5.14	1.06	0.57
MgO	3.31	4.20	4.83	3.59	5.78	3.33	3.06	7.39
CaO	11.49	5.93	9.05	10.13	8.46	5.64	9.80	7.40
Total	100.29	100.04	100.80	100.12	100.31	99.33	99.20	100.90
Cations per 12 oxygen								
Si	2.95	2.94	2.96	2.92	2.94	2.89	2.91	2.94
Ti	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Al	2.00	1.96	2.01	2.01	2.02	1.98	2.04	2.00
Fe ³⁺	0.08	0.16	0.07	0.13	0.10	0.24	0.13	0.11
Fe ²⁺	1.52	1.83	1.61	1.60	1.53	1.66	1.65	1.47
Mn ²⁺	0.09	0.11	0.05	0.06	0.04	0.35	0.07	0.04
Mg	0.39	0.50	0.56	0.42	0.67	0.40	0.36	0.84
Ca	0.96	0.50	0.75	0.85	0.70	0.49	0.83	0.60
Mg#	0.20	0.21	0.26	0.21	0.30	0.19	0.18	0.36
X _{Alm}	0.53	0.64	0.55	0.57	0.54	0.61	0.58	0.51
X _{Grs}	0.32	0.16	0.25	0.28	0.23	0.16	0.27	0.20
X _{Prp}	0.13	0.16	0.18	0.14	0.22	0.13	0.12	0.28
X _{Sp}	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.11	0.02	0.01

Table 1(b). Amphibole.

Sample	CU16		LV66				LV69			
	core Gln	rim Gln	rim b Gln	rim b Gln	core b Gln	core a NaCa Am	inc. Grt NaCa Am	core NaCa Am	rim Gln	rim NaCa Am
Comment	max. Mg#	min. Mg#	min. Mg#	max. Mg#				min. Na		max. Na
SiO ₂	57.41	55.40	57.85	57.10	55.68	46.95	44.72	51.50	57.20	48.11
TiO ₂	0.01	0.04	0.02	0.02	0.11	0.38	0.54	0.14	0.05	0.31
Al ₂ O ₃	11.28	10.48	11.49	11.88	11.92	13.30	14.34	9.51	11.33	13.35
FeO	9.93	10.74	11.64	9.36	10.42	11.34	15.33	7.88	11.10	9.47
MnO	0.14	0.23	0.11	0.03	0.13	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
MgO	10.05	10.56	8.95	10.52	9.86	12.04	9.29	15.20	9.82	13.16
CaO	0.36	2.29	0.32	1.06	1.42	7.99	7.68	7.66	1.08	8.35
Na ₂ O	7.09	6.20	7.28	7.02	6.71	4.26	4.48	3.68	7.08	4.11
K ₂ O	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.42	0.38	0.19	0.01	0.35
Total	96.27	95.96	97.67	97.00	96.26	96.73	96.79	95.80	97.70	97.26
Cations per 23 oxygen										
Si	7.97	7.80	7.97	7.86	7.78	6.78	6.59	7.31	7.88	6.85
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.06	0.01	0.00	0.03
Al	1.85	1.74	1.87	1.93	1.96	2.27	2.49	1.59	1.84	2.24
Fe ³⁺	0.08	0.17	0.08	0.10	0.13	0.21	0.28	0.25	0.11	0.16
Fe ²⁺	1.08	1.09	1.26	0.98	1.08	1.16	1.61	0.69	1.17	0.96
Mn ²⁺	0.02	0.03	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	2.08	2.22	1.84	2.16	2.05	2.59	2.04	3.22	2.02	2.79
Ca	0.05	0.35	0.05	0.16	0.21	1.24	1.21	1.16	0.16	1.27
Na	1.91	1.69	1.94	1.87	1.82	1.19	1.28	1.01	1.89	1.13
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.08	0.07	0.03	0.00	0.06
Mg#	0.66	0.67	0.59	0.69	0.65	0.69	0.56	0.82	0.63	0.74
Na (B)	1.89	1.61	1.92	1.81	1.75	0.70	0.71	0.77	1.81	0.68
Na (A)	0.02	0.09	0.03	0.06	0.07	0.49	0.57	0.25	0.08	0.45
K (A)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.07	0.03	0.00	0.06
Sum (A)	0.02	0.09	0.04	0.06	0.07	0.57	0.64	0.28	0.08	0.52

Mica

Micas are mostly paragonite in samples LV66 and CU16 (Na *c.* 1.66, K *c.* 0.15 and Si *c.* 5.96 apfu.).

Phengite is also present (Na *c.* 0.06, K *c.* 1.81 and Si *c.* 6.85 apfu). In sample LV69 mica is exclusively phengite (Na *c.* 0.28, K *c.* 1.77 and Si *c.* 6.55 apfu; Table 1d).

Table 1(c). Clinopyroxene.

Sample	CU16		LV66				LV69		
	core	rim	core	rim	rim min. Na	inc. Gln	rim	rim min. Na	core
Comment									
SiO ₂	55.22	55.33	55.07	55.11	55.30	54.61	55.49	55.52	56.00
TiO ₂	0.18	0.05	0.07	0.07	0.06	0.03	0.06	0.09	0.06
Al ₂ O ₃	12.16	11.85	10.87	10.81	10.65	10.88	10.11	10.02	10.81
FeO	4.75	3.85	5.02	4.97	5.39	5.58	4.87	5.00	5.09
MnO	0.02	0.05	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.05	0.02
MgO	7.13	7.86	7.91	7.94	7.94	7.81	8.81	8.96	7.96
CaO	11.92	12.35	12.70	13.23	13.32	12.25	13.80	14.17	12.78
Na ₂ O	7.57	7.38	7.00	6.79	6.55	7.69	6.46	6.42	7.23
Total	98.95	98.72	98.67	98.94	99.23	98.88	99.60	100.22	99.96
Cations per 6 oxygen									
Si	1.98	1.98	1.98	1.98	1.99	1.95	1.98	1.97	1.99
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.51	0.50	0.46	0.46	0.45	0.46	0.43	0.42	0.45
Fe ³⁺ (Mo)	0.05	0.05	0.06	0.05	0.02	0.17	0.05	0.07	0.07
Fe ²⁺ (Mo)	0.09	0.06	0.09	0.10	0.14	0.00	0.09	0.08	0.09
Fe ²⁺ (C & C)	0.13	0.10	0.13	0.13	0.16	0.09	0.12	0.13	0.11
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.38	0.42	0.42	0.43	0.43	0.42	0.47	0.47	0.42
Ca	0.46	0.47	0.49	0.51	0.51	0.47	0.53	0.54	0.49
Na	0.53	0.51	0.49	0.47	0.46	0.53	0.45	0.44	0.50
K									
Mg# (Mo)	0.81	0.87	0.82	0.81	0.76	1.00	0.84	0.86	0.83
Mg# (C & C)	0.75	0.80	0.77	0.76	0.73	0.82	0.79	0.79	0.80
%Jd (Mo)	48.34	46.87	43.67	43.15	43.53	40.10	40.04	38.15	43.76
%Jd (C & C)	51.59	50.25	47.52	46.42	45.29	49.45	43.68	42.96	47.96

Table 1(d). White mica.

Sample	CU16			LV66				LV69		
	Pg	inc. Cpx Pg	Pg	core Pg	Ph	rim Pg	inc. Gln Pg	core Ph	rim Ph	rim Ph min. Si
Comment										
SiO ₂	46.14	45.73	46.52	46.31	50.67	45.56	45.01	47.30	47.28	47.30
TiO ₂	0.16	0.11	0.13	0.16	0.09	0.07	0.14	0.30	0.31	0.38
Al ₂ O ₃	38.97	39.76	39.76	39.59	26.46	39.42	37.74	28.16	28.22	28.78
FeO	0.58	0.49	0.63	0.59	2.32	0.54	1.12	1.72	1.79	1.67
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
MgO	0.25	0.15	0.16	0.16	3.84	0.17	0.22	3.26	3.28	2.94
CaO	0.26	0.27	0.29	0.30	0.01	0.26	0.32	0.00	0.04	0.00
Na ₂ O	6.72	6.84	6.83	6.68	0.23	6.87	6.20	1.03	0.99	1.03
K ₂ O	1.25	0.57	0.72	0.65	10.49	0.64	0.74	9.99	10.06	10.08
Total	94.34	93.91	95.04	94.44	94.12	93.52	91.50	91.75	91.96	92.19
Cations per 22 oxygen										
Si	5.98	5.92	5.96	5.96	6.85	5.93	6.00	6.56	6.55	6.53
Ti	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04
Al	5.95	6.07	6.00	6.01	4.21	6.05	5.93	4.60	4.61	4.68
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.06	0.05	0.07	0.06	0.26	0.06	0.12	0.20	0.21	0.19
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.05	0.03	0.03	0.03	0.77	0.03	0.04	0.67	0.68	0.60
Ca	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.04	0.05	0.00	0.01	0.00
Na	1.69	1.72	1.70	1.67	0.06	1.73	1.60	0.28	0.27	0.28
K	0.21	0.09	0.12	0.11	1.81	0.11	0.13	1.77	1.78	1.78
Mg#	0.43	0.35	0.31	0.33	0.75	0.36	0.26	0.77	0.77	0.76

Epidote

In the three studied samples, epidote appears homogeneous with $X_{\text{ps}} = 0.41\text{--}0.49$ (Table 1e).

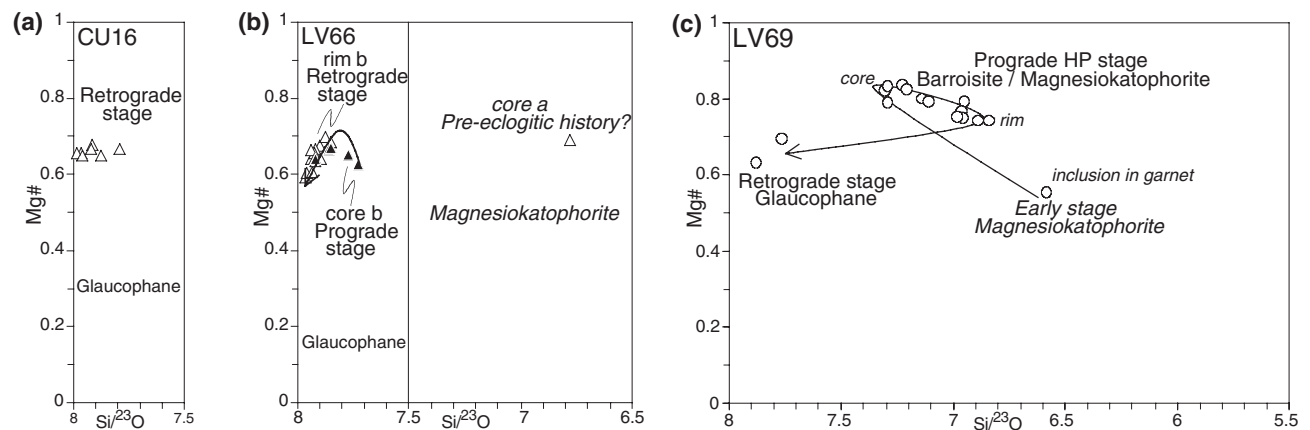
Paragenetic relationships

Textural and chemical features provided important constraint on the metamorphic history of eclogites from

the Escambray unit III. Samples LV66 and CU16 collected in the non-mélange zone (coherent (meta)sedimentary-magmatic series) contain mineral relics of a pre-eclogitic event ('garnet a' and 'amphibole a'), whereas sample LV69 collected in the mélange zone (exotic block within a serpentinite mélange) does not record traces of this event for which no thermobarometric estimate can be proposed. The eclogitic minerals, especially 'garnet b' and omphacite, have

Table 1(e). Epidote, chlorite and plagioclase.

Sample	Epidote			Chlorite		Plagioclase
	CU16 rim Ep	LV66 rim Ep	LV69 inc. Grt Ep	LV66 rim Chl	LV69 Chl	CU16 Pl
Comment	Ep	Ep	Ep	Chl	Chl	Pl
SiO ₂	37.41	38.45	37.55	27.87	27.29	67.92
TiO ₂	0.16	0.15	0.09	0.03	0.07	0.00
Al ₂ O ₃	28.19	28.50	28.18	20.35	19.76	19.65
FeO	6.56	6.78	6.70	20.73	18.97	0.33
MnO	0.06	0.06	0.17	0.38	0.16	0.00
MgO	0.07	0.01	0.00	18.71	19.77	0.19
CaO	23.06	23.49	23.48			0.44
Na ₂ O						11.31
K ₂ O						0.02
Total	95.50	97.42	96.16	88.07	86.01	99.84
Cations per 12.5 oxygen				per 10 oxygen		per 8 oxygen
Si	2.96	2.98	2.95	5.68	5.65	2.98
Ti	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Al	2.63	2.60	2.61	4.89	4.82	1.01
Fe ³⁺	0.43	0.44	0.44	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	3.54	3.29	0.01
Mn ²⁺ *	0.00	0.00	0.01	0.07	0.03	0.00
Mg	0.01	0.00	0.00	5.69	6.10	0.01
Ca	1.95	1.95	1.98	0.02		
Na						0.96
K						0.00
Mg#				0.62	0.65	0.50
Xps	0.41	0.42	0.42			

**Fig. 5.** Amphibole composition with metamorphic interpretation of the zoning profile. The retrograde stage is common to all samples while sample LV69 shows a complete evolution of mineral growth since the early stage. Amphibole type after Leake *et al.* (1997).

similar composition and zoning profile in all studied samples. This suggests that all samples underwent a common eclogitic event despite having distinct origins. Three stages (pre-peak, peak and post-peak) were distinguished for the eclogitic event according to garnet and amphibole zoning, and textural relations between eclogitic minerals. The Al_2O_3 - NaAlO_2 - CaMgO_2 (Schliestedt, 1990) and NaAlO_2 - CaFeO_2 - CaMgO_2 (García-Casco *et al.*, 2002) phase diagrams of Fig. 6 depict the paragenetic relationships for each sample. Phases related to the pre-peak assemblages are linked by small dashed lines in Fig. 6 and consist of Grt (core b) + Omp (core) + Ep + Pg (included in Gln) + Qtz \pm Gln (core b) for LV66 and CU16 and in

Grt (core) + Omp (core) + Ep + Na-Ca Am (inclusion in Grt) + Ph (core) + Qtz for LV69. Peak assemblages are represented by solid lines and consist of Gln (rim b with max. Mg#) + Grt (rim b with max. Mg#) + Pg + Ph + Omp (rim) + Ep + Qtz for LV66 and CU16 and in Na-Ca Am (rim) + Grt (rim with max. Mg#) + Ph (rim) + Omp (rim) + Ep + Qtz for LV69. Finally the post-peak assemblages are represented by large dashed lines and consist of Gln (rim b with min. Mg#) + Omp (rim with min. XJd) + Pg + Ep + Ab + Qtz + Chl for LV66 and CU16 and in Gln + Omp (rim with min. XJd) + Ph (rim with min. Si) + Ep + Qtz + Ab + Chl for LV69. Garnet was not considered in the

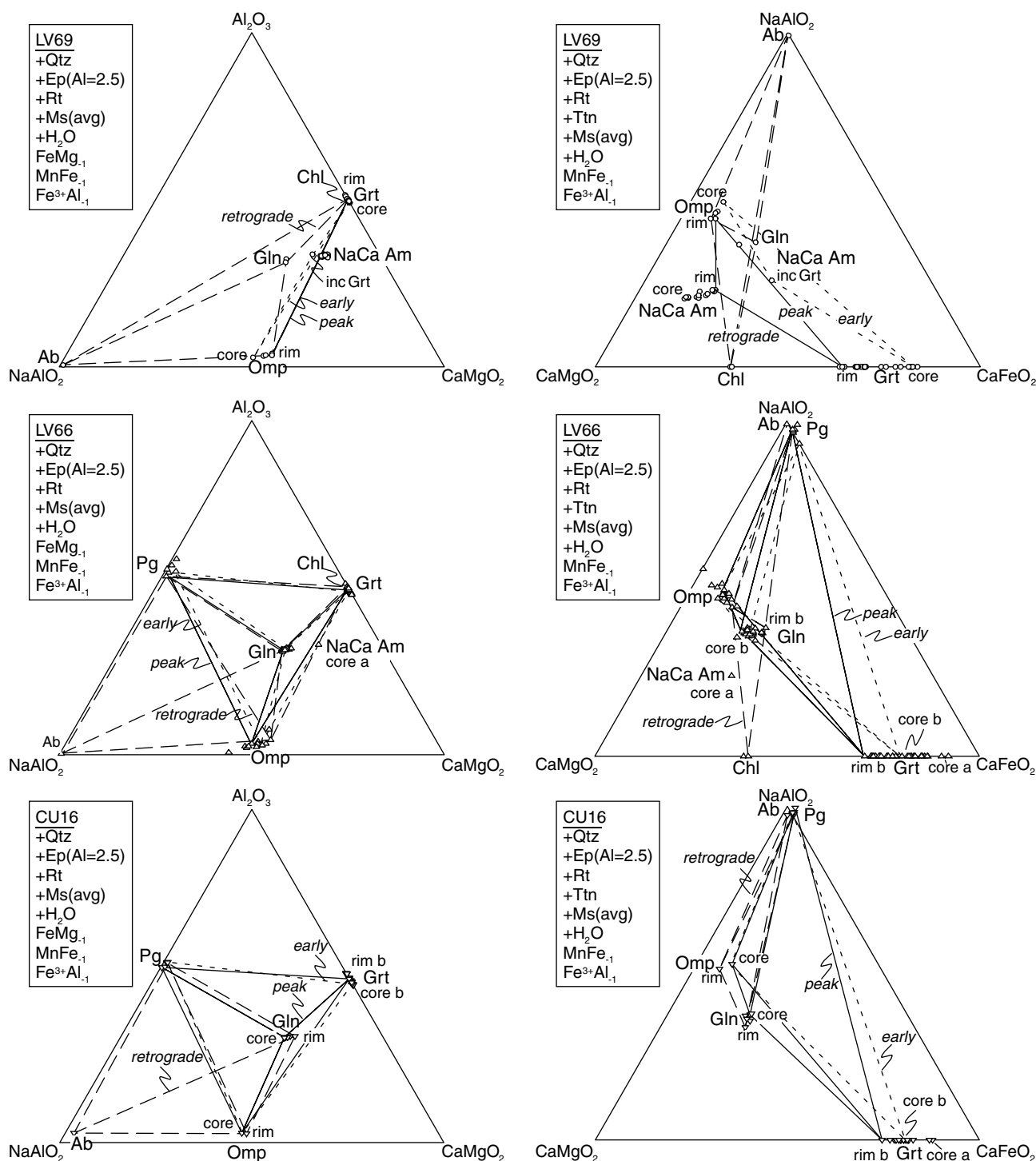


Fig. 6. Al_2O_3 - NaAlO_2 - CaMgO_2 (Schliestedt, 1990) and NaAlO_2 - CaFeO_2 - CaMgO_2 (Garcia-Casco *et al.*, 2002) phase diagrams after projection of the composition of minerals from the molecular species indicated in the boxes. Small dashed line joins the pre-peak assemblage, plain line the eclogitic-peak assemblage and large dashed line the retrogressed assemblage. (avg): average.

retrograde assemblage since it presents strong dissolution at the contact of glaucophane rim b in LV66 and CU16 and is replaced by chlorite in LV69 at the contact of retrograde glaucophane.

Thermobarometric calculations

The THERMOCALC software (Holland & Powell, 1998) was used to calculate P - T conditions for the various

stages of eclogitic evolution. The average P – T methods were followed (in all cases, excluding H_2O -bearing reactions). Under equilibrium, all reactions (stable and metastable) among the end-members of a given assemblage should intersect at a single P – T point. This is not the case of our calculations because of the lack of perfect equilibrium for rocks that underwent multi-facies metamorphism and/or an erroneous selection of the assemblages and/or compositions. In the present study, it seems that some of the P – T scatter of the reactions comes from the poorly known a – x relations of amphibole, particularly of sodi-calcic and sodic amphibole, and mica. For example, systematically low temperature results are found in reactions that involve the ferro-glaucophane component, and frequently, where hedenbergite and/or margarite components are included in the calculations. The reactions that include the epidote (not clinozoisite) component plot generally at higher temperature than most other reactions. To some extent, this type of result relates to the low activities of these end members, so that the error associated with these reactions is large (cf. Koziol & Newton, 1989; p. 423). For these reasons, these end-members were excluded in some calculations. Because of the lack of albite and quartz during peak metamorphic conditions (within the eclogite facies), the pressure calculated with the reaction $Ab = Jd + Qtz$ constitutes a minimum estimate (Newton, 1986; Ghent & Stout, 1994). For the post-peak conditions, chlorite was not included because the scatter of reactions involving clintonite, amesite, and daphnite component in P – T space is very large. Temperatures for the pre-peak and peak conditions of sample LV69 were also estimated using garnet-clinopyroxene Fe–Mg exchange calculated with THERMOCALC and other calibrations (Ellis & Green, 1979; Powell, 1985; Krogh Ravna, 2000a). Garnet–amphibole Fe–Mg exchange geothermometers were also applied with THERMOCALC and Krogh Ravna (2000b) calibration. THERMOCALC reactions used for calculation are listed in Table 2.

Pre-peak conditions

For sample LV66 all reactions calculated (reactions 2, 3 & 4; Table 2) are strongly temperature dependent (Fig. 7a). This induces large uncertainty on average P – T calculations. The average temperature calculated at given pressures of 15 and 16 kbar is 618 ± 51 °C and 627 ± 51 °C, respectively (Fig. 7a). For sample CU16, the Grt–Omp THERMOCALC thermometer based on Fe–Mg exchange (reaction 5; Table 2) gives temperatures of 500–550 °C for > 10 kbar estimated using reaction 1 (Table 2, Fig. 7b). In LV69 sample two types of calculations (with and without omphacite) have been performed because of the lack of textural information concerning the occurrence of omphacite at the pre-peak stage. With omphacite (pre-peak A; Fig. 7c), 7 independent reactions (reac-

Table 2. Reactions used for THERMOCALC calculations.

No.	Reaction
1	$ab = jd + qtz$
2	$prp + 3hd = alm + 3 di$
3	$pg + 3 di + jd = gr_s + gln$
4	$6 pg + prp + 2 gr + 6 di + 3 qtz = 3 gln + 6 czo$
5	$3 di + alm = 3hd + prp$
6	$3ts + 12 di = 3tr + 2prp + 4 gr$
7	$9ts + 4 gr + 6qtz = 3tr + 4prp + 12czo$
8	$3tr + 5alm = 3fac + 5prp$
9	$10ts + 10hd + 5qtz = 3tr + 2fac + 5pyrp + 10czo$
10	$3tr + 4prp + 2 gr + 6 pg = 6ts + 3gln$
11	$15tr + 12prg + 22prp + 72czo = 57ts + 6gln + 28 gr$
12	$2prg + 6qtz = tr + ts + 2jd$
13	$3tr + 2prp + 4 gr = 3ts + 12 di$
14	$2ts + 2 di + qtz = tr + prp + 2czo$
15	$21tr + 20 gr + 10alm = 6fac + 15ts + 60 di$
16	$4 pg + tr + 4 di + 2prp = 3ts + 2gln$
17	$3tr + 2prg + 5gln + 12czo = 12 pg + 4ts + 26 di$
18	$4 pg + 3tr + 4jd + 2prp = 3ts + 4gln$
19	$3 di + jd + pg + mrg + qtz = gln + 2czo$
20	$3 di + pg + mrg + ab = gln + 2czo$
21	$4 di + ms + 2 pg + qtz = cel + gln + 2czo$
22	$4 di + ms + 2 pg + ab = jd + cel + gln + 2czo$
23	$ms + prg + di = cel + mrg + jd$
24	$alm + cel + mrg + jd = prp + ms + pg + hd$
25	$gr_s + alm + pg + qtz = hd + jd + czo$
26	$prp + gr_s + pg + qtz = di + jd + czo$

tions 6–12; Table 2) give P – T conditions of 584 ± 67 °C/ 15.7 ± 3.1 kbar ($sfit = 1.29$). Without omphacite (pre-peak B; Fig. 7c) 4 independent reactions (reactions 7, 8, 10 & 11; Table 2) give P – T conditions of 573 ± 66 °C/ 14.6 ± 2.8 kbar ($sfit = 1.01$). Both results are similar. Temperatures estimated with Grt–Omp and Grt–Am Fe–Mg exchange are compatible with those deduced from THERMOCALC (c. 15 kbar/502–578 °C and 15 kbar/545 °C, respectively; Fig. 7c).

Peak conditions

For samples CU16 and LV66, three independent reactions (reactions 2, 3 & 4; Table 2) out of 14 were considered, but all are temperature-sensitive. Therefore, only average temperatures are given for two different pressure: 15 kbar/ 624 ± 38 °C; 17 kbar/ 640 ± 38 °C for LV66 and 15 kbar/ 603 ± 39 °C; 16 kbar/ 612 ± 39 °C for CU16 (Fig. 7a–b). We also used two additional pressure-sensitive reactions for LV66 that include the muscovite and celadonite components of muscovite (reactions 23 & 24; Table 2) in addition to the Grt–Omp thermometer and the T -sensitive reactions 25 and 26 (Table 2). These reactions intercept in the range of c. 16.5 kbar/600 °C (Fig. 7a) which is consistent with THERMOCALC estimate. For sample LV69 seven independent reactions (reactions 2 & 13–18; Table 2) give P – T conditions of 617 ± 47 °C/ 15 ± 2.1 kbar ($sfit = 0.96$; Fig. 7c). These results are similar to those calculated for pre-peak conditions. The Grt–Omp and Grt–Am Fe–Mg exchange reactions suggest higher temperature (c. 15 kbar/658–739 °C).

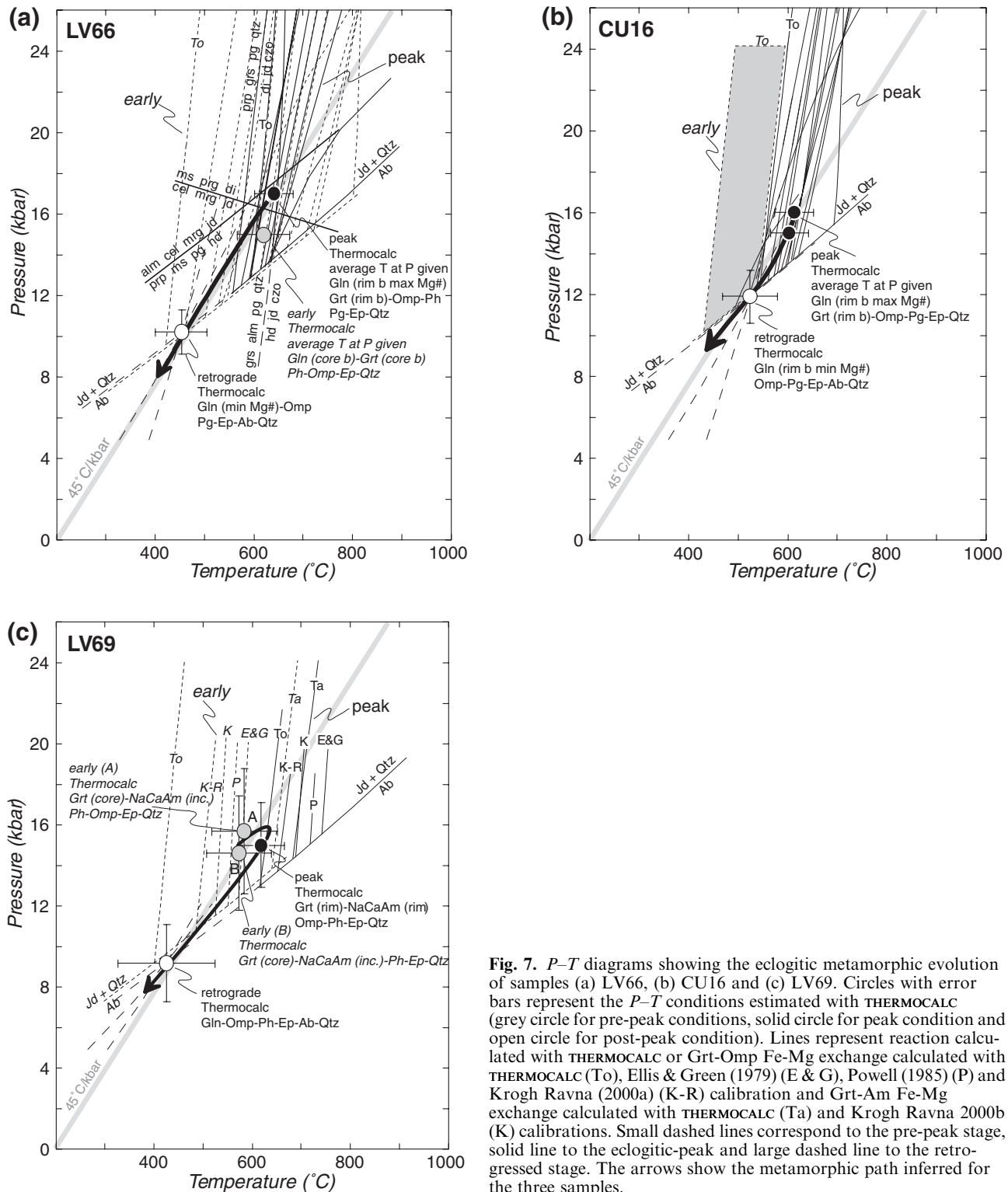


Fig. 7. *P*–*T* diagrams showing the eclogitic metamorphic evolution of samples (a) LV66, (b) CU16 and (c) LV69. Circles with error bars represent the *P*–*T* conditions estimated with THERMOCALC (grey circle for pre-peak conditions, solid circle for peak condition and open circle for post-peak condition). Lines represent reaction calculated with THERMOCALC or Grt–Omp Fe–Mg exchange calculated with THERMOCALC (To), Ellis & Green (1979) (E & G), Powell (1985) (P) and Krogh Ravna (2000a) (K–R) calibration and Grt–Am Fe–Mg exchange calculated with THERMOCALC (Ta) and Krogh Ravna 2000b (K) calibrations. Small dashed lines correspond to the pre-peak stage, solid line to the eclogitic-peak and large dashed line to the retrogressed stage. The arrows show the metamorphic path inferred for the three samples.

All these calculation suggest similar peak temperature conditions for the three samples studied in the range of 600–650 °C for a minimal pressure of 15–16 kbar.

Post-peak conditions

For samples CU16 and LV66, two independent reactions (reactions 19 & 20; Table 2) out of 3 defined

one stable invariant point that plots at 10.2 ± 1.1 kbar/ 453 ± 52 °C for LV66 and at 11.9 ± 1.3 kbar/ 524 ± 56 °C for CU16. The errors are essentially related to errors in the activities, and not to the intersection of reactions as there are only two independent reactions; (Fig. 7a–b). For sample LV69 two independent reactions (reactions 21 & 22; Table 2) out of three defined one stable invariant point that plots at 9.2 ± 1.9 kbar/ 425 ± 99 °C (Fig. 7c). These results suggest a lower temperature for post-peak conditions than peak conditions.

P–T evolution

The lack of *P*-sensitive reactions for pre-peak stage precludes an accurate determination of the prograde path. In the light of the temperature estimates the prograde path seems to be characterized by a slight heating of all samples (Fig. 7). For samples LV69 and LV66, for which an estimate of the pressure at peak conditions has been obtained, the thermobarometric results suggest similar or very close peak conditions (*c.* 617 ± 47 °C/ 15 ± 2.1 kbar for LV69 and *c.* 600 °C/ 16.5 kbar for LV66). Considering a value of 16 kbar for the pressure estimate, a temperature of 612 ± 39 °C was calculated for sample CU16 at the peak conditions. This value is consistent with those obtained for the other samples, and therefore suggests that all the studied samples have undergone the same eclogitic peak conditions (Fig. 7). As the post-peak conditions have been well constrained for each sample (*c.* 10.2 ± 1.1 kbar/ 453 ± 52 °C for LV66, 11.9 ± 1.3 kbar/ 524 ± 56 °C for CU16 and 9.2 ± 1.9 kbar/ 425 ± 99 °C), the retrograde path is well defined. All samples recorded the same retrograde *P–T* path following a cold thermal gradient that can be approximated at 45 °C kbar^{−1} (*c.* 13.5 °C km^{−1}; Fig. 7). Such a cold thermal gradient is characteristic of the subduction zones.

Geochemistry

The petrological study supports the eclogitic samples having undergone distinct metamorphic events before their eclogitic history. In order to determine the origin of these eclogites, major and trace elements combined to Rb/Sr, Sm/Nd isotopic analyses were performed.

Eclogites LV66 and CU16 from the non-mélange zone

These samples have intermediate values of SiO₂ (46.3–50.4%), MgO (4–4.8%) and K₂O (0.6–1%), high contents of Al₂O₃ (20.1%) and relatively low in TiO₂ (= 1%, Table 3). REE chondrite – normalised patterns (Sun & McDonough, 1989) for whole-rock eclogites are presented in Fig. 8(a). The REE abundances of LV66 and CU16 are between 10 (HREE) and 80 (LREE) times the chondritic values and are

Table 3. Major and trace element (ICPMS) analyses of Escambray metabasites. *All iron reported as Fe₂O₃; LOI: loss on ignition; # obtained by isotopic dilution.

	CU16	LV66	LV69
SiO ₂	46.32	50.4	47.24
Al ₂ O ₃	20.12	20.16	14.84
Fe ₂ O ₃ *	10.11	9.28	11.65
MnO	0.20	0.20	0.14
MgO	4.78	3.96	9.31
CaO	8.53	8.24	10.94
Na ₂ O	3.73	3.69	2.84
K ₂ O	1.04	0.59	0.24
TiO ₂	1.00	0.82	1.56
P ₂ O ₅	0.31	0.32	0.14
LOI +	4.00	2.21	0.94
H ₂ O	0.03	–	–
Total	100.17	99.87	99.84
Trace element analyses (p.p.m.)			
Rb	27.96	8.42#	3.34#
Sr	609.80	652.10#	224.10#
Y	21.46	15.49	33.55
Nb	6.32	2.84	3.36
Ba	797.11	299.36	59.30
La	17.05	10.81	4.05
Ce	39.34	25.78	12.71
Pr	5.08	3.34	2.05
Nd	22.61	14.97	11.48
Sm	4.83	3.24	3.857
Eu	1.48	1.07	1.61
Gd	4.64	3.11	5.59
Tb	0.67	0.47	0.98
Dy	4.34	3.11	6.71
Ho	0.88	0.64	1.39
Er	2.46	1.84	3.89
Tm	0.36	0.27	0.57
Yb	2.29	1.77	3.60
Lu	0.36	0.29	0.58
Pb	9.13	7.92	1.16
Th	0.75	0.19	0.16
U	0.19	0.08	0.18

highly enriched in light REE [(La/Yb)_n = 4.4–5.3 and (La/Sm)_n = 2.2–2.3; Fig. 8a, Table 3].

The CU16 and LV66 high-pressure rocks are enriched in LILE (K, Rb, Ba & Pb) and slightly depleted in HFSE (Nb & Ti) (Fig. 8b, Table 3). In a Ba/TiO₂ ratio vs. Ba content diagram (Fig. 9a), these samples plot in the calc-alkaline arc field (Sorensen *et al.*, 1997). In the Pb/Ce ratio vs. Pb content diagram (Fig. 9b), samples LV66 and CU16 plot close to the Cretaceous calc-alkaline arc field defined by Kerr *et al.* (1999).

These metabasites have relatively low eNd_i values (−2.36 and −1.80; Fig 10 & Table 4), and are comparable with those reported in areas such as the Sonde arc (Hoogewerff *et al.*, 1996). These low eNd_i values can be explained by assimilation of pelagic and/or terrigenous sediments during the melting of the subducting plate (Ben Othman *et al.*, 1989; Hoogewerff *et al.*, 1996). The participation of such a sedimentary component is also visible in the Pb/Ce ratio vs. Pb content diagram (Fig. 9b). The subduction process responsible for the formation of the calc-alkaline arc from which the protolith of LV69 and CU16 eclogites derives, differs from the

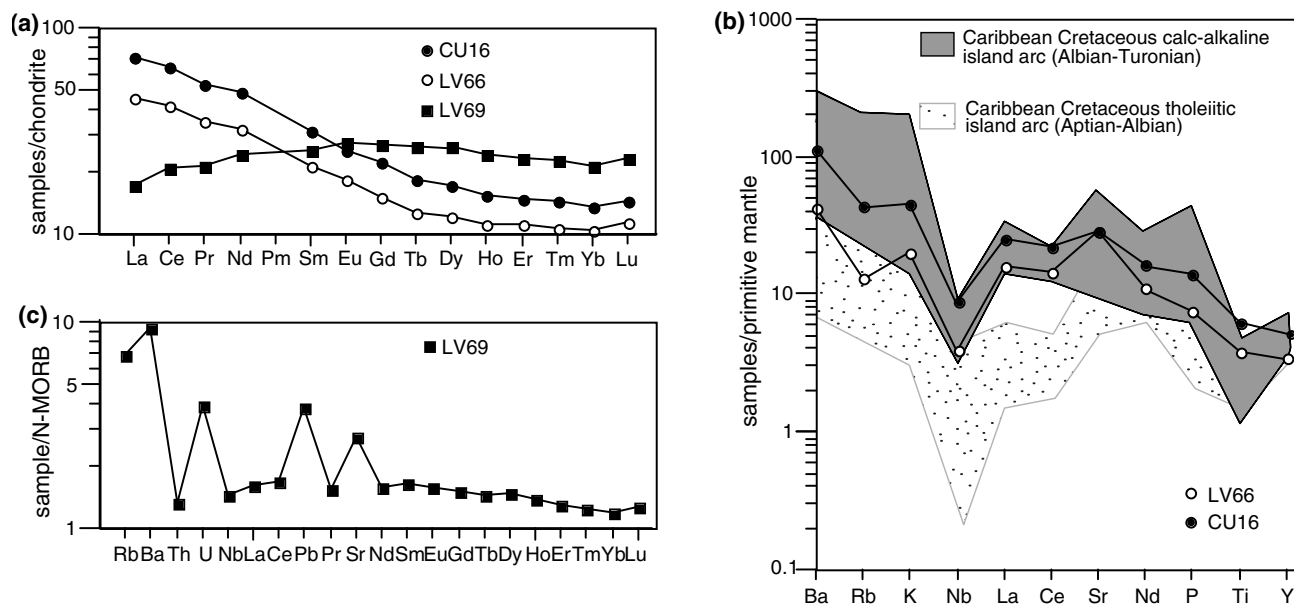


Fig. 8. (a) REE normalised patterns of eclogites LV66, LV69 and CU16 normalised to chondrites (Sun & McDonough, 1989). (b) Trace element spider diagrams from LV66 and CU16 normalised to primitive mantle (Sun & McDonough, 1989), Cretaceous arc fields after Kerr *et al.* (1999). (c) Trace element pattern normalised to N-MORB for eclogite LV69 (Sun & McDonough, 1989).

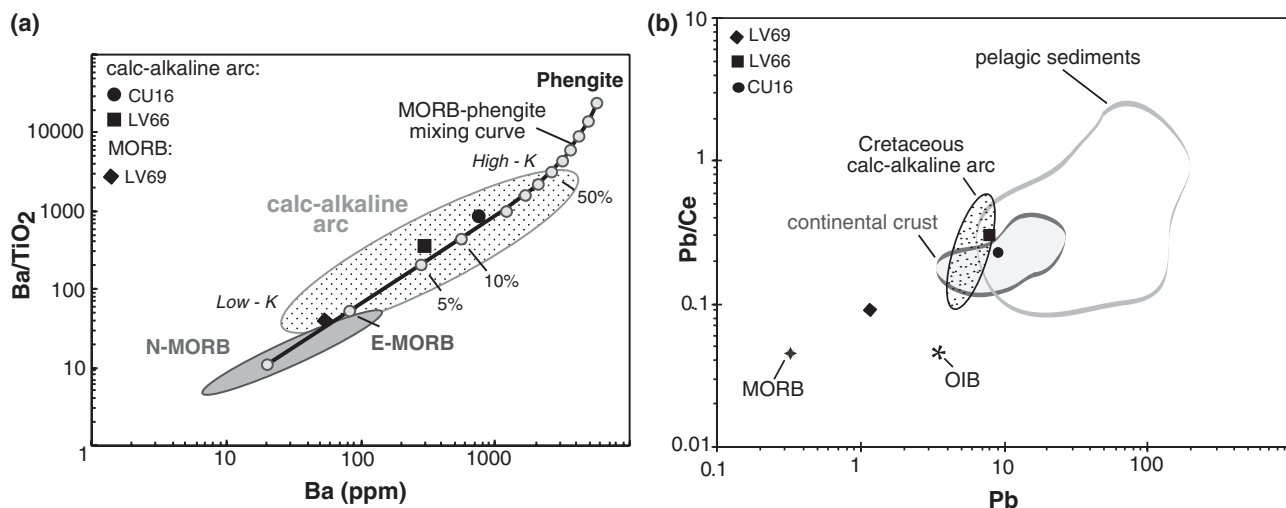


Fig. 9. (a) Ba/TiO₂ ratio vs. Ba content diagram after Sorensen *et al.* (1997). (b) Pb/Ce ratio vs. Pb content diagram. MORB and OIB points after Sun & McDonough (1989), Cretaceous calc-alkaline field after Kerr *et al.* (1999) and continental and pelagic sediments field after Ben Othman *et al.* (1989).

subduction responsible of the high-pressure metamorphism.

The calc-alkaline protolith of the studied eclogites can hardly be correlated with the Cretaceous calc-alkaline arc since these samples belong to a coherent (meta)sedimentary-magmatic series identified as Jurassic. Blein *et al.* (2003) recognized a calc-alkaline protolith of Jurassic to Early Cretaceous age for the Mabujina amphibolites and proposed the correlation of these arc derived rocks with the Guerrero arc

terrane present in Mexico (Freydier *et al.*, 1997). The ϵ_{Nd_i} values of our eclogites are significantly lower than those of samples from the Guerrero arc (+2 to +10). This implies a higher contribution of sediments to invoke such an origin.

Eclogite LV69 from the mélange zone

LV69 displays intermediate concentrations of SiO₂ (47.2%) and MgO (9.3%), a high Al₂O₃ (14.8%) and

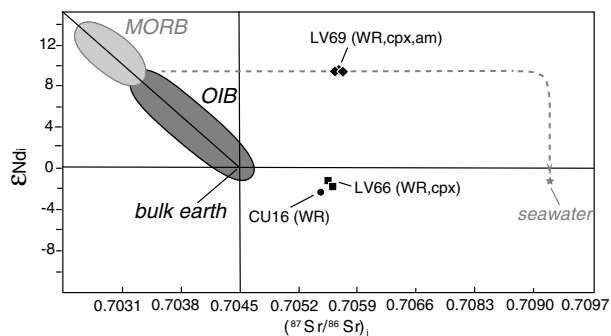


Fig. 10. $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ vs. ϵNd_i diagram. $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ ratios are quoted with ϵNd_i values, calculated with actual $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$ (Wasserburg *et al.*, 1981). Initial values are recalculated at 70 Ma. Composition of sea water is from McCulloch *et al.* (1981).

TiO_2 (1.6%) and a low K_2O content (0.2%; Table 3). It shows a REE chondrite-normalised pattern characterized by a subtle but distinctive light REE depletion $(\text{La}/\text{Yb})_n = 0.8$; $(\text{La}/\text{Sm})_n = 0.7$ typical of the N-MORB-type rocks (Fig. 8a, Table 3), enrichment in LILE (Rb, Ba and Sr) and U and Pb contents similar to typical MORB (Fig. 8c). Sorensen *et al.* (1997) described similar LILE enrichments for eclogitic rocks derived from MORB-type protoliths. They attribute these features to the importance of the phengitic component. On a Ba/TiO_2 vs. Ba diagram (Fig. 9a), the eclogite LV69 plots on a mixing curve between a phengitic and a MORB end-member. The phengite-pole contribution can be estimated at about 1% (Sorensen *et al.*, 1997). The Pb concentration is also controlled by the phengitic component as Pb substitutes for K in phengite (Becker *et al.*, 2000). This phengitic contribution can be the result of late metasomatism at depth, or of hydrothermal alteration of the oceanic floor before subduction (Sorensen *et al.*, 1997). The petrological study presented in the

previous section does not show evidence of secondary crystallization of phengite during a metasomatic event. We thus favour the pre-metamorphic hydrothermal alteration hypothesis. The U and Pb positive anomalies in comparison to N-MORB values (Fig. 8c) are also consistent with an early hydrothermal alteration of the oceanic sea-floor. Pb and U are often added to oceanic basalts during hydrothermal alteration of pelagic sediments and MORB (e.g. German *et al.*, 1995; Becker *et al.*, 2000). Addition of Pb derived from pelagic sediment to a N-MORB protolith is evidenced on a Pb/Ce vs. Pb diagram (Fig. 9b) where LV69 plots between the MORB end member (Sun & McDonough, 1989) and the pelagic sediment domain.

LV69 eclogite has an ϵNd_i ratio of +9.16 (Fig. 10; Table 4), in the typical range of MORB. Its high $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ratio of 0.70569 (Table 4) points to a sea-water hydrothermal component. The whole-rock, pyroxene and amphibole yield identical $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial ratios. This Sr isotopic composition is probably acquired during an early alteration of the protolith, prior to subduction, or during assimilation of altered oceanic crust (e.g. Bosch *et al.*, 2002).

GEOCHRONOLOGY

Rb/Sr results

Isochron ages of 65.1 ± 3 Ma for LV69 and 65 ± 15 Ma for LV66 (Fig. 11a–b & Table 4), calculated using data from whole-rock, phengite, garnet, omphacite and amphibole, have large MSWD values (83 & 206, respectively). The scatter in the data, particularly for garnet that plots significantly above the isochrons, is responsible for these high MSWD values. The scatter in the garnet data is probably the result of clinozoisite inclusions not removed during the leaching.

Table 4. Sm/Nd and Rb/Sr whole rock and mineral data from Escambray eclogites. Rb and Sr concentrations measured by isotopic dilution except for * obtained by ICPMS analysis.

	Nd (p.p.m.)*	Sm (p.p.m.)*	Sr (p.p.m.)	Rb (p.p.m.)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 2 σ error	ϵ (Nd) _i	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ error at 2%	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 2 σ error	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
LV69									
WR	11.48	3.86	224.10	003.34	0.513110 ± 50	9.16	0.043	0.705735 ± 14	0.70569
Grt	00.60	0.22	012.35	000.65	—	—	0.152	0.706020 ± 15	0.70587
Cpx	01.34	0.44	032.36	000.28	0.513114 ± 50	9.29	0.025	0.705776 ± 26	0.70575
Am	03.89	1.28	077.21	000.38	0.513125 ± 50	9.49	0.014	0.705734 ± 38	0.70572
Ph-1	—	—	139.00	142.10	—	—	2.980	0.708495 ± 10	0.70555
Ph-2	00.70	0.03	139.90	161.67	—	—	3.344	0.708852 ± 15	0.70553
LV66									
WR	14.96	3.24	652.10	008.42	0.512514 ± 5	−1.80	0.037	0.705546 ± 13	0.70551
Grt	00.58	0.19	09.94	000.77	—	—	0.225	0.706116 ± 20	0.70589
Cpx	12.44	2.66	250.57	000.65	0.512515 ± 5	−1.79	0.008	0.705559 ± 11	0.70555
Am	03.94	0.84	084.77	001.35	—	—	0.046	0.705561 ± 17	0.70552
Ph-1	—	—	253.60	95.70	—	—	1.092	0.706591 ± 09	0.70550
Ph-2	—	—	241.50	103.40	—	—	1.239	0.706739 ± 10	0.70551
Ph-3	—	—	258.50	101.30	—	—	1.134	0.706626 ± 10	0.70550
Ph-4	01.64	0.36	262.86	121.79	—	—	1.340	0.706844 ± 10	0.70551
CU16									
WR	22.61	4.83	609.65*	027.96*	0.512486 ± 16	−2.36	—	0.705818 ± 15	0.70569

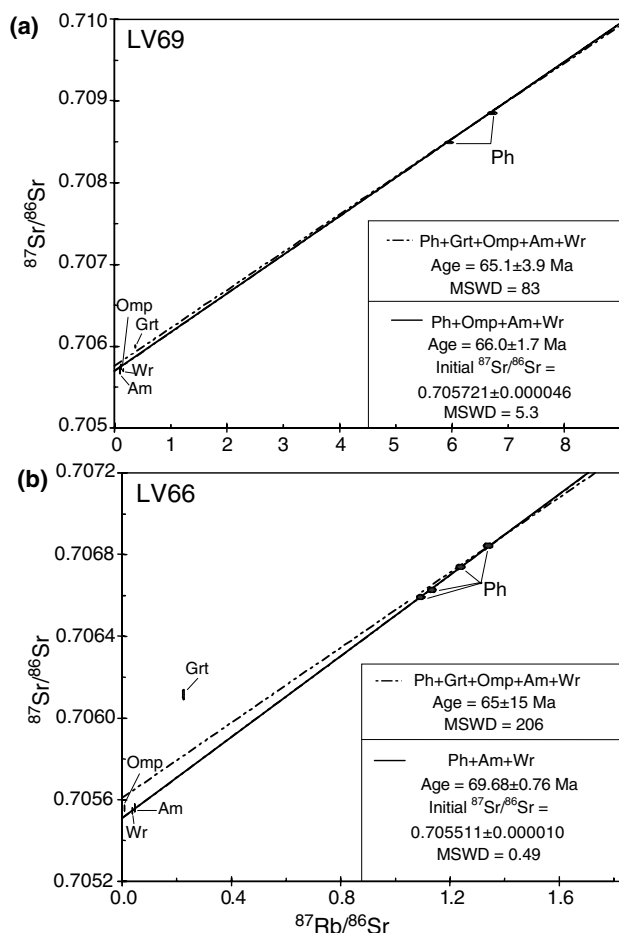


Fig. 11. Eclogite Rb/Sr isochrons. (a) Eclogite LV69 Rb/Sr isochron. (b) Eclogite LV66 Rb/Sr isochron. Regression was calculated using the Isoplot program of Ludwig (1994).

As clinozoisite is characterized by an extremely lower Rb/Sr ratio (Rb/Sr *c.* 0.0001) than that of the garnet (Rb/Sr *c.* 0.1), the clinozoisite inclusions can completely alter the $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ garnet ratio. In this study, Rb/Sr ratios of 0.05 and 0.07 have been measured for LV69 and LV66 garnets, respectively. These ratios are tentatively interpreted as reflecting clinozoisite inclusions. Excluding the garnet and clinopyroxene data for LV66, age calculation yields an isochron ages of 69.7 ± 0.8 Ma (MSWD = 0.49) with $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ratio of 0.705511 ± 0.000010 for LV66 (Fig. 11b). An age of 66.0 ± 1.7 Ma (MSWD = 5.3) with an intercept at 0.705721 ± 0.000046 is obtained for sample LV69 in removing the garnet analytical point (Fig. 11a).

Ar/Ar results

Eclogite LV69

Step-heating laser probe analyses of single phengite and barroisite grains give plateau ages of 69.3 ± 0.6 Ma for 95.5% of the argon released

(Fig. 12a; Table S1a; available online), and 69.1 ± 1.3 for 93% of the argon released (Fig. 12b; Table S1b), respectively. For each sample, the first heating steps contain a large amount of atmospheric argon probably released from the surface and from structural defects of the mineral at the beginning of degassing. The Ca/K ratio of barroisite is constant and close to 8. The corresponding isochron ages are similar to the plateau ages for initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios slightly below the atmospheric ratio of 295.5.

Eclogite LV66

Step-heating laser probe analysis of a single phengite grain gives a plateau age of 68.2 ± 0.6 Ma for 99.5% of the argon released (Fig. 12c; Table S1c) and a similar isochron age. Spot fusion analyses on a second grain give ages between 72.2 and 66.6 Ma, which is consistent with the step-heating results (Fig. 12f; Table S1d).

Eclogite CU16

Step-heating laser probe analysis of a phengite grain gives a plateau age of 71 ± 0.7 Ma for 99.2% of argon released (Fig. 12d; Table S1e) which is consistent with the isochron age of 69.8 ± 0.8 Ma. A paragonite grain analysed from the same sample was mostly degassed in two steps because of its low K concentration. Nevertheless, its total gas age of 68.9 ± 0.7 Ma is compatible with the previous results (Fig. 12e; Table S1f).

Age interpretation

Closure temperature for white mica ranges from 350 to 450 °C for the Ar/Ar system (Purdy & Jäger, 1976; Blankenburg *et al.*, 1989; Kirschner *et al.*, 1996) and from 500 to 550 °C for the Rb/Sr system (Purdy & Jäger, 1976; Blankenburg *et al.*, 1989). This parameter for the Ar/Ar system in barroisite is expected to be between 550 and 650 °C (Dahl, 1996; Villa, 1998). For the studied eclogites, peak metamorphic conditions have been shown to be close to 600 °C. This suggests that the Rb/Sr mica and Ar/Ar amphibole ages of 70–65 Ma date a cooling stage close to the peak conditions. Phengite gives similar Ar/Ar cooling ages of 69 ± 2 Ma, which first precludes contamination of this mica by excess argon and secondly attests to a rapid cooling rate, if the previously mentioned closure temperatures are accepted.

Previous geochronological work on the Escambray massif gave ages between 68 and 85 Ma using K-Ar dating on white mica (Somin & Millán, 1981; Millán & Somin, 1985; Hatten *et al.*, 1988; Iturralde-Vinent *et al.*, 1996) and are interpreted as exhumation ages. The range of previous and present ages obtained for the Escambray eclogites (i.e. from 65 to 85 Ma) probably results from combined effects of loss and/or

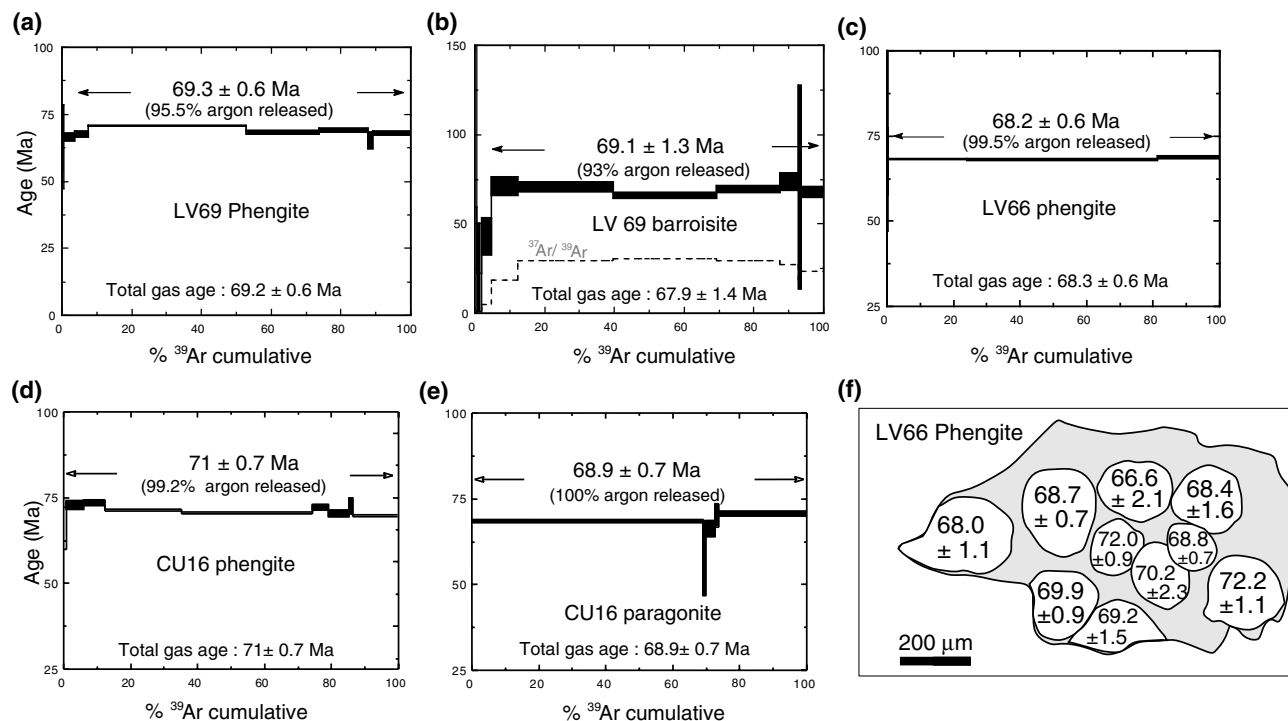


Fig. 12. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating analyses. (a) phengite from eclogite LV69, (b) barroisite from eclogite LV69, (c) phengite from eclogite LV66, (d) phengite from eclogite CU16, (e) paragonite from eclogite CU16 and (f) Map of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spot fusion analyses of phengite from LV66.

excess argon, from complex mineralogy or from the coexistence of eclogites crystallized at different times. Additional geochronological work would be useful to test these various possibilities in order to explain the age discrepancies.

GEODYNAMIC IMPLICATIONS AND DISCUSSION

The geochemical differences observed in the non-mélange (LV66 & CU16) and mélange (LV69) rocks belonging to unit III of the Escambray massif indicate two contrasting geological environments (i.e. arc vs. oceanic setting). The occurrence of a pre-eclogitic metamorphism of unknown significance in the non-mélange rocks implies that unit III of the Escambray massif is not a coherent geological unit recording a single tectono-metamorphic history. However, the thermobarometric calculations have shown that all samples have recorded the same eclogitic peak (c. 600 °C at 16 kbar) and have followed the same cold thermal gradient during their exhumation (around 13.5 °C km⁻¹). This observation implies that the different geological bodies to which the studied samples belong, have been amalgamated together to form the Escambray unit III at least during the exhumation processes. Therefore, the Escambray unit III is more likely made of different geological bodies that have evolved in quite different environments before having

been tectonically associated during the exhumation processes.

The cold retrogressed P - T path recorded by the Escambray eclogites (Fig. 7) is typical of exhumation while subduction is still active (Ernst, 1988; Oh & Liou, 1990; Schwartz *et al.*, 2000). A continuous burying of cold oceanic crust will maintain a cold thermal gradient in the rock exhumation corridor and is consistent with the observed cold retrogressed path (Ernst, 1988; Krogh *et al.*, 1994). Assuming a corner flow mechanism (Cloos, 1982; Allemand & Lardeaux, 1997; Guillot *et al.*, 2001; Schwartz *et al.*, 2001), materials trapped between the slab and the hanging wall will rise to the surface in a viscous return flow due to the dynamics of subduction. This mechanism is generally invoked to explain the occurrence of high-grade tectonic blocks in a mud-matrix mélange (Platt, 1993). However, the Escambray massif does not correspond to a mélange zone in the sense of Cloos (1982) or Schwartz *et al.* (2000) for which each eclogitic block embedded in a metasedimentary or serpentinite matrix records distinct P - T - t conditions. In the present study, the various samples do not show significant variations in their subduction related P - T - t path, suggesting that they belong to the same tectono-metamorphic slice (unit III) during exhumation. Moreover, previous studies (Millán & Somin, 1981; Grevel, 2000) clearly show that unit III is thrust over less metamorphosed tectono-metamorphic units. This situation is very

similar to that described in Hispaniola by Mann & Gordon (1996) and Gonçalves *et al.* (2000) involving the underplating of metasedimentary and magmatic materials (basalts + serpentines) coming from the upper part of the subducted oceanic lithosphere or from the island arc. The vergence of the syn-eclogitic thrusts (top towards the SW) concurs with the occurrence of a NE-dipping subduction zone active during Upper Cretaceous. In this model, unit III of the Escambray massif would correspond to a slice of the Farallon plate.

It is noticeable that the exhumation of HP/LT rocks from the Sancti Spiritus dome occurred at *c.* 70 Ma, shortly before the initiation of the northern collision between the Bahamas platform and the Cretaceous island arc (Bralower & Iturralde-Vinent, 1997; Gordon *et al.*, 1997; Huston *et al.*, 1998). This observation suggests that changes of the geodynamic boundary conditions due to a collision may have initiated the exhumation of HP fragments from the slab as suggested by Ernst & Liou (1999) for the exhumation of UHP rocks.

CONCLUSIONS

- (1) The present geochemical study identifies two contrasting geological environments of formation for the non-mélange (LV66 and CU16) and mélange rocks (LV69) from unit III of the Escambray massif. Samples from the non-mélange zone were derived from a calc-alkaline arc, whereas sample from the mélange zone was originated from a N-MORB type protolith, which likely derived from the Farallon oceanic crust.
- (2) The difference between the pre-subduction *P–T* history of the two groups confirms that the Escambray massif contains different geological bodies that evolved in quite different environments before they were amalgamated to form the present complex, unit III.
- (3) The Escambray eclogites followed a cold thermal gradient (*c.* 13.5 °C km⁻¹) during their exhumation, characteristic of exhumation during an active subduction.
- (4) Similar geochronological Ar/Ar and Rb/Sr data suggest that the exhumation stage started at *c.* 70 Ma. This stage occurred soon before the initiation of the collision between the Cretaceous island arc and the Bahamas platform in front of the subduction plate, in the context of accretionary wedge by underplating of oceanic and arc-derived materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank P. Brunet for his analytical assistance during Sm/Nd data acquisition at the Paul Sabatier University (Toulouse). Constructive criticism and comments by the two reviewers A. El-Shazly and A. Kerr and careful editorial handling by D. Robinson are acknowledged. This study was supported by a CNRS-INSU 'Intérieur de la Terre' grant.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Table S1 is available online from <http://www.blackwellpublishing.com/products/journals/suppmat/JMG/JMG510/JMG510sm.htm>.

REFERENCES

- Ahnert, F., 1970. Functional relationships between denudation, relief, and uplift in large mid-latitude drainage basins. *American Journal of Science*, **268**, 243–263.
- Allemand, P. & Lardeaux, J. M., 1997. Strain partitioning and metamorphism in a deformable orogenic wedge: Application to the Alpine belt. *Tectonophysics*, **280**, 157–169.
- Becker, H., Jochum, K. P. & Carlson, R. W., 2000. Trace element fraction during dehydration of eclogites from high-pressure terranes and the implications for element fluxes in subduction zones. *Chemical Geology*, **163**, 65–99.
- Ben Othman, D., White, W. M. & Patchett, J., 1989. The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis and crust-mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, **94**, 1–21.
- Birck, J. L. & Allègre, C. J., 1978. Chronology and chemical history of the parent body of basaltic achondrites studied by the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr method. *Earth and Planetary Science Letters*, **39**, 37–51.
- Blankenburg, F. V., Villa, I. M., Baur, H., Morteau, G. & Steiger, R. H., 1989. Time calibration of a PT-path from the western Tauern Window, Eastern Alps: the problem of closure temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **101**, 1–11.
- Blein, O., Guillot, S., Lapierre, H. *et al.*, 2003. Geochemistry of the Mabujina complex, Central Cuba: Implications on the Cuban Cretaceous arc-rocks. *Journal of Geology*, **111**, 89–101.
- Bosch, D., Gabriel, P., Lapierre, H., Malfere, J. L. & Jaillard, E., 2002. Geodynamic significance of the Raspas metamorphic complex (SW Ecuador): Geochemical and isotopic constraints. *Tectonophysics*, **345**, 83–102.
- Bralower, T. J. & Iturralde-Vinent, M. A., 1997. Micro-paleontological dating of the collision between the North American plate and the Greater Antilles arc in western Cuba. *Palaios*, **12**, 133–150.
- Burke, K., 1988. Tectonic evolution of the Caribbean. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, **16**, 201–230.
- Cawthorn, R. G. & Collerson, K. D., 1974. The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *American Mineralogist*, **59**, 1203–1208.
- Chemenda, A. I., Mattauer, M., Malavieille, J. & Bokun, A. N., 1995. A mechanism for syncollisional rock exhumation and associated normal faulting. *Earth and Planetary Science Letters*, **132**, 225–232.
- Cloos, M., 1982. Flow melanges: numerical modelling and geologic constraints on their origin in the Franciscan subduction complex, California. *Geological Society of America Bulletin*, **93**, 330–345.
- Dahl, P. S., 1996. The effects of composition on retentivity of Ar and O in hornblende and empirical related amphiboles: a field tested empirical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3687–3700.
- Dalrymple, G. B., 1989. The GLM continuous laser system for ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating: description and performance characteristics. In: *New Frontiers in Stable Isotopic Research: Laser Probes, Ion Probes and Small-Samples Analysis* (Shanks, W. C. & Criss, R. E. eds), *USGS Bulletin*, **1890**, 89–96.
- Davies, J. H. & Von Blanckenburg, F., 1995. Slab breakoff: a model of lithospheric detachment and its test in the magmatism and deformation of collisional orogens. *Earth and Planetary Science Letters*, **129**, 85–102.

- Dolan, J., Mann, P., De Zoeten, R., Heubeck, C., Shiroma, J. & Monechi, S., 1991. Sedimentologic, stratigraphic and tectonic synthesis of Eocene-Miocene sedimentary basins, Hispaniola and Puerto-Rico. In: *Geologic and Tectonic Development of the North America-Caribbean Plate Boundary in Hispaniola, Special Paper 262* (eds Mann, P., Draper, G. & Lewis, J. F.), pp. 217–264. Geological Society of America, Boulder.
- Ellis, D. J. & Green, D. H., 1979. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **71**, 13–22.
- England, P. C. & Holland, T. J. B., 1979. Archimedes and the tauern eclogites: the role of buoyancy in the preservation of exotic tectonic blocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **44**, 287–294.
- Ernst, W. G., 1988. Tectonic history of subduction zones inferred from retrogressed blueschist P-T paths. *Geology*, **16**, 1081–1084.
- Ernst, W. G. & Liou, J. G., 1999. Overview of UHP metamorphism and tectonics in well studied collisional orogens. *International Geology Review*, **41**, 477–493.
- Freydier, C., Lapiere, H., Briqueu, L., Tardy, M., Coulon, C. & Martinez-Reyes, J., 1997. Volcaniclastic sequences with continental affinities within the Late Jurassic – Early Cretaceous Guerrero intra-oceanic arc terrane (Western Mexico). *Journal of Geology*, **105**, 483–502.
- García-Casco, A., Torres-Roldán, R. L., Millán, G., Monié, P. & Haissen, F., 2001. High-grade metamorphism and hydrous melting of metapelites in the Pinos terrane (W Cuba): Evidence for crustal thickening and extension in the northern Caribbean collisional belt. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 699–715.
- García-Casco, A., Torres-Roldán, R. L., Millán, G., Monié, P. & Schneider, J., 2002. Oscillatory zoning in eclogitic garnet and amphibole, northern serpentinite melange, Cuba: a record of tectonic instability during subduction? *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 1–18.
- German, C. R., Barreiro, B. A., Higgs, N. C., Nelson, T. A., Ludford, E. M. & Palmer, M. R., 1995. Seawater-metasomatism in hydrothermal sediments (Escanaba Trough, northeast Pacific). *Chemical Geology*, **119**, 175–190.
- Ghent, E. D. & Stout, M. Z., 1994. Geobarometry of low-temperature eclogites: applications of isothermal pressure-activity calculations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **116**, 500–507.
- Gonçalves, P., Guillot, S., Lardeaux, J. M., Nicollet, C. & Mercier de Lepinay, B., 2000. Thrusting and sinistral wrenching in a pre-Eocene HP-LT Caribbean accretionary wedge (Samana Peninsula, Dominican Republic). *Geodinamica Acta*, **13**, 119–132.
- Gordon, M. B., Mann, P., Cáceres, D. & Flores, R., 1997. Cenozoic tectonic history of the North America-Caribbean plate boundary zone in western Cuba. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 10055–10082.
- Grafe, F., Stanek, K. P., Baumann, A., Maresch, W. V., Hames, W. E., Grevel, C. & Millan, G., 2001. Rb-Sr and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ mineral ages of granitoid intrusives in the Mabujina Unit, Central Cuba: thermal exhumation history of the Escambray massif. *Journal of Geology*, **109**, 615–631.
- Grevel, C., 2000. Druck- und temperaturentwicklung der metamorphen deckeneinheiten des Escambray massives, Kuba (Pressure and temperature history of the metamorphic nappes of the Escambray massif, Cuba). *PhD Thesis, Ruhr-Universität Bochum, Bochum*.
- Guillot, S., Hattori, K. H., De Sigoyer, J., Naegler, T. & Auzende, A. L., 2001. Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth and Planetary Science Letters*, **193**, 115–127.
- Hatten, C. W., Somin, M. L., Millan, G., Renne, P., Kistler, R. V. & Mattison, J. M., 1988. Tectonostratigraphic units of Central Cuba. *Memorias de la Oncena Conferencias Geological Del Caribe, Barbos*, **35**, 1–13.
- Holland, T. J. B. & Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 309–343.
- Hoogewerff, J. A., Van Bergen, M. J., Vroon, P. Z. et al., 1996. U-Series Sr-Nd-Pb isotopes and trace element systematics across an active island arc-continent collision zone: implications for element transfer at the slab-wedge interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1057–1072.
- Huston, F., Mann, P. & Renne, P., 1998. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of single muscovite grains in Jurassic siliclastic rocks (San Cayetano Formation): Constraints on the paleoposition of western Cuba. *Geology*, **26**, 83–86.
- Ionov, D. A., Savoyant, L. & Dupuy, C., 1992. Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostandards Newsletter*, **16**, 311–315.
- Iturralde-Vinent, M. A., 1994. Cuban geology: a new plate tectonic synthesis. *Journal of Petroleum Geology*, **17**, 39–70.
- Iturralde-Vinent, M. A., 1996. Introduction to Cuban Geology and Geophysics. In: *Ofiolitas Y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.). IGCP Project 364, Special Contribution, 1. 3–35.
- Iturralde-Vinent, M. A., Millán, G., Korkas, L., Nagy, E. & Pajón, J., 1996. Geological interpretation of the Cuban K-Ar data base. In: *Ofiolitas Y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.). IGCP Project 364, Special Contribution, 1. 48–69.
- Kerr, A. C., Iturralde-Vinent, M. A., Saunders, A. D., Babbs, T. L. & Tarney, J., 1999. A new plate tectonic model of the Caribbean: Implications from a geochemical reconnaissance of Cuban Mesozoic volcanic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, **111**, 1581–1599.
- Kerr, A. C., Marriner, G. F., Tarney, J., Nivia, A., Saunders, A. D., Thirlwall, M. F. & Sinton, C. W., 1997. Cretaceous basaltic terranes in Western Colombia: Elemental, chronological and Sr-Nd isotopic constraints on petrogenesis. *Journal of Petrology*, **38**, 677–702.
- Kirschner, D. L., Cosca, M. A., Masson, H. & Hunziker, J. C., 1996. Staircase $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectra of fine grained white mica: timing and duration of deformation and empirical constraints on argon diffusion. *Geology*, **24**, 152–168.
- Kozioł, A. M. & Newton, R. C., 1989. Grossular activity-composition relationships in ternary garnets determined by reserved displaced-equilibrium experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **103**, 423–433.
- Kretz, R., 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **68**, 277–279.
- Krogh Ravn, E., 2000a. The garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg geothermometer: an updated calibration. *Journal of Metamorphic Geology*, **18**, 211–219.
- Krogh Ravn, E., 2000b. Distribution of Fe^{2+} and Mg between coexisting garnet and hornblende in synthetic and natural systems; an empirical calibration of the garnet-hornblende Fe-Mg geothermometer. *Lithos*, **53**, 265–277.
- Krogh, E. J., Oh, C. W. & Liou, J. G., 1994. Polyphase and anticlockwise P-T evolution for Franciscan eclogites and blueschists from Jenner, California, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 121–134.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E. S. et al., 1997. Nomenclature of amphiboles. Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association commission on new minerals and mineral names. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 623–651.
- Lebron, M. C. & Perfit, M. R., 1993. Stratigraphic and petrochemical data support subduction polarity reversal of the Cretaceous Caribbean island-arc. *Journal of Geology*, **101**, 389–396.
- Ludwig, K. R., 1994. ISOPLOT: a plotting and regression program for radiogenic-isotope data for IBM-PC compatible computers, Version 2.02. *US Geological Survey Open File Report no. 88–557*.

- Mann, P. & Gordon, M. B., 1996. Tectonic uplift and exhumation of blueschist belts along transpressional strike-slip fault zones. *Geophysical Monograph*, **96**, 143–154.
- Mann, P., Taylor, F. W., Edwards, R. L. & Ku, T. L., 1995. Actively evolving microplate formation by oblique collision and sideways motion along strike-slip fault: An example from the Northeastern Caribbean plate margin. *Tectonophysics*, **246**, 1–69.
- McCulloch, M. T., Gregory, R. T., Wasserburg, G. J. & Taylor, H. P., 1981. Sm-Nd, Rb-Sr, and O^{18}/O^{16} isotopic systematics in an oceanic crustal section; evidence from the Samail ophiolite. *Journal of Geophysical Research*, **86**, 2721–2735.
- McDougall, I. & Harrison, T. M., 1988. *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ Method*. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, 9.
- Millán, G., 1989. Evolución de la estructura del macizo de Escambray, sur de Cuba Central. *Primer Congreso Cubano de Geología, Resúmenes y Programa*, 100–101.
- Millán, G., 1996a. Metamorfitas de la asociación ofiolítica de Cuba. In: *Ofiolitas Y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.). IGCP Project 364 Special Contribution, 1, 131–146.
- Millán, G., 1996b. Geología del Complejo de Mabujina. In: *Ofiolitas Y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.). IGCP Project 364 Special Contribution, 1, 147–153.
- Millán, G., 1997a. Posición estratigráfica de las metamorfitas cubanas. In: *Estudios Sobre Geología de Cuba* (eds Furrázola Bermúdez, G. F. & Núñez Cambrá, K. E.). Centro Nacional de Información Geológica, La Habana, Cuba, 251–258.
- Millán, G., 1997b. Geología del macizo metamórfico del Escambray. In: *Estudios Sobre Geología de Cuba* (eds Furrázola Bermúdez, G. F. & Núñez Cambrá, K. E.). Centro Nacional de Información Geológica, La Habana, Cuba, 271–288.
- Millán, G. & Somin, M. L., 1981. *Litología, estratigrafía, tectónica y metamorfismo del macizo del Escambray*. Editora ACC. La Habana, Cuba.
- Millán, G. & Somin, M. L., 1985. Nuevos aspectos sobre de la estratigrafía del macizo metamórfico de Escambray. Contribución al conocimiento geológico de las metamorficas del Escambray del Purial. *I.G.P. Reporte de Investigación*, **2**, 1–142.
- Monié, P., Soliva, J., Brunel, M. & Maluski, H., 1994. Les cisaillement mylonitiques du granite de Millas (Pyrénées, France). Age Crétacé $^{40}Ar/^{39}Ar$ et interprétation tectonique. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **165**, 559–571.
- Morimoto, N., 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogical Magazine*, **52**, 535–550.
- Newton, R. C., 1986. Metamorphic temperatures and pressures of group B and C eclogites. In: *Blueschists and Eclogites*, *Geological Society of America Memoir*, 164 (eds Evans, B. W. & Brown, E. H.), pp. 17–30. Geological Society of America, Boulder.
- Oh, C. W. & Liou, J. G., 1990. Metamorphic evolution of two different eclogites in the Franciscan Complex. *Lithos*, **25**, 41–53.
- Perfit, M. R. & Heezen, B. C., 1978. The geology and evolution of the Cayman trench. *Geological Society of America Bulletin*, **89**, 115–1174.
- Pindell, J. L., 1993. Determination of Euler pole for relative motion of Caribbean and North American plates using slip vectors of interplate earthquakes. *EOS: Transaction of American Geophysical Union*, **74**, 586.
- Pindell, J. L. & Barrett, S. F., 1990. Geological evolution of the Caribbean region; a plate tectonic perspective. In: *The Geology of North America vol. H, The Caribbean region* (eds Dengo, G. & Case, J. E.), pp. 405–432. Geological Society of America, Boulder, CO.
- Platt, J. P., 1986. Dynamic of orogenic wedges and the uplift of high-pressure metamorphic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, **97**, 1037–1053.
- Platt, J. P., 1993. Exhumation of high-pressure rocks: a review of concept and processes. *Terra Nova*, **5**, 119–133.
- Powell, R., 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. *Journal of Metamorphic Geology*, **3**, 231–243.
- Purdy, J. W. & Jäger, E., 1976. K-Ar ages on rock forming minerals from the central Alps. *Memoria. Istituto Geologia e Mineralogia. Università di Padova*, **30**, 31pp.
- Samson, S. C. & Alexander, E. C., 1987. Calibration of the interlaboratory $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating standard MMHb-1. *Chemical Geology*, **66**, 27–34.
- Schliestedt, M., 1990. Occurrences and stability of low-temperature eclogites. In: *Eclogite Facies Rocks* (ed. Carswell, D. A.) pp. 160–179. Blackie, Glasgow.
- Schwartz, S., Allemand, P. & Guillot, S., 2001. Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps). *Tectonophysics*, **342**, 193–206.
- Schwartz, S., Lardeaux, J. M., Guillot, S. & Tricart, P., 2000. Diversité du métamorphisme écolitique dans le massif ophiolitique du Monviso (Alpes occidentales, Italie). *Géodynamica Acta*, **13**, 169–188.
- Sinton, C. W., Duncan, R. A., Storey, M., Lewis, J. & Estrada, J. J., 1998. An oceanic flood basalt province within the Caribbean plate. *Earth and Planetary Science Letters*, **155**, 221–235.
- Somin, M. L. & Millán, G., 1981. *Geology of the Metamorphic Complexes of Cuba* (in Russian). Nauka, Moscow, 220pp.
- Sorensen, S. S., Grossman, J. N. & Perfit, M. R., 1997. Phengite hosted LILE enrichment in eclogite and related rocks: implications for fluid-mediated mass transfer in subduction zone and arc magma genesis. *Journal of Petrology*, **38**, 3–34.
- Sun, S. S. & McDonough, W. F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. *Geological Society Special Publication*, **42**, 313–345.
- Torres-Roldán, R. L., García-Casco, A. & García-Sánchez, P. A., 2000. Cspace: An integrated workplace for the graphical and algebraic analysis of phase assemblages on 32-bit Wintel platforms. *Computer and Geosciences*, **26**, 779–793.
- Villa, I. M., 1998. Isotopic closure. *Terra Nova*, **10**, 42–47.
- Wadge, G. & Burke, K., 1983. Neogene Caribbean plate rotation and associated Central American tectonic evolution. *Tectonics*, **2**, 633–643.
- Wasserburg, B. J., Jacobsen, S. B., DePaolo, D. J., McCulloch, M. T. & Wen, T., 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 2311–2323.
- York, D., 1969. Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 320–324.
- Zhou, B. & Hensen, B. J., 1995. Inherited Sm-Nd isotope components preserved in monazite inclusions within garnets in leucogneiss from East Antarctica and implications for closure temperature studies. *Chemical Geology*, **121**, 317–326.

Received 18 July 2002; revision accepted 5 January 2004.

Oscillatory zoning in eclogitic garnet and amphibole, Northern Serpentinite Melange, Cuba: a record of tectonic instability during subduction?

A. GARCÍA-CASCO¹, R. L. TORRES-ROLDÁN¹, G. MILLÁN², P. MONIÉ³ AND J. SCHNEIDER³

¹Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain (agcasco@ugr.es)

²Instituto de Geología y Paleontología, Via Blanca y Carretera Central, La Habana, Cuba

³Laboratoire de Tectonique et Géochronologie, URA CNRS 1371, USTL, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cédex, France

ABSTRACT Exotic blocks of eclogite from distant localities along the Northern Serpentinite Melange of Cuba have comparable P – T histories that include high-pressure prograde sections (450–600 °C, > 15 kbar) associated with subduction of oceanic lithosphere, and retrograde sections within the albite–epidote amphibolite facies (< 500 °C, < 10 kbar) related to melange uplift. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb/Sr cooling ages (118–103 Ma) of one of the blocks indicate pre-Aptian subduction and Aptian–Albian uplift. Detailed X-ray imaging and profiling further reveals that minerals in these eclogite blocks (notably garnet and amphibole) display subtle but well defined oscillatory zoning that developed along the prograde trajectory of the rocks, previous to attainment of peak eclogitic conditions. The chemistry (e.g. coupled changes of Mg# and Mn in garnet, and of Si, Ti, Al and Na in amphibole) and geometry (euhedral to anhedral shapes) of the oscillations can be interpreted in terms of subtle fluctuations in P – T during the general prograde subduction-related metamorphic path. A (near-) equilibrium model is presented for the formation of oscillations at near peak conditions by means of recurrent dissolution-growth reaction processes. This model for near-peak conditions, and the chemical signatures of earlier oscillations (notably in amphibole), suggest that episodes of retrogression (upward movement?) affected parts of the subducting slab. It is proposed that these retrograde episodes record the tectonic rupture of the subducting slab and, probably, of the upper plate mantle, either due to the intrinsic dynamic behaviour of subduction systems or to the effects of the plate-tectonic rearrangement of the Caribbean region during the Early Cretaceous.

Key words: amphibole; Caribbean; eclogite; garnet; oscillatory zoning.

INTRODUCTION

The P – T – t histories of high- P metamorphic terranes are diagnostic of the thermal depression(s) associated with plate convergence (Miyashiro, 1961; Ernst, 1976), and provide first order constraints on the related tectonic processes of subduction, accretion, collision and exhumation. Although there is evidence for a range of variations in their exhumation histories (e.g. Ernst, 1988), low- T high- P terranes are often characterized by comparatively simple prograde paths (e.g. Ernst, 1977, 1988; Maresch & Abraham, 1981; Schliedstedt, 1990; El-Shazly *et al.*, 1990; Okay *et al.*, 1998), which would argue for correspondingly relatively simple tectonic histories during subduction. The dynamics of subduction, however, are known to change with time (e.g. subduction velocity, convergence vectors or angle of subduction) and to be complicated by tectonic processes (e.g. offscraping, underplating, slab disruption, melange formation), which could be expected to produce disturbances (i.e. inflections) in the subduction-related P – T paths that, if properly identified, could provide additional insight into the tectonic history of

convergence (e.g. Stüwe, 1998). That such P – T inflections have been only rarely described certainly reflects that their detection may be difficult, one primary reason being that the associated textural and compositional evidence may be masked or even completely erased due to enhanced recrystallization during burial and heating. Standard approaches, such as the analysis of relict inclusions within porphyroblasts, are generally insufficient to resolve minor path inflections (although they may contribute if some discrete P – T points can be identified; e.g. Krogh, 1982; Krogh *et al.*, 1994). In some instances, however, detailed textural observations and thermodynamic evaluation may help resolving P – T inflections (e.g. Stüwe & Powell, 1995). One such promising approach has to do with the study of subtle chemical zoning of minerals, in particular of garnet (e.g. Schumacher *et al.*, 1999). In this paper we describe and discuss an instance of oscillatory zoning in garnet and amphibole in eclogite blocks from Cuba, and show that it could have originated as a consequence of tectonic perturbations affecting a subducting slab.

The occurrence of oscillatory zoning (of Mn) in high- P garnet was pointed early by Dudley (1969) and

Bradshaw (1978) in Franciscan rocks. In his thorough review of high-*P* garnet, Ghent (1988) considered three origins for upturns in Mn: (a) the episodic release of Mn from some other mineral (e.g. chlorite) which became unstable at the time of garnet growth, (b) replacement of garnet, with associated preferential partitioning of Mn by the dissolving rim and volume diffusion of Mn towards the garnet interior, and (c) reaction-diffusion problems leading to garnet growth with regular oscillations in the rates of either growth or diffusion of the elements through the groundmass to the edge of the growing crystal. Based on the generalized euhedral form of the oscillatory layers in the garnet considered by him and the similarity of oscillatory zoning in igneous plagioclase, Ghent favoured a kinetic control and a disequilibrium growth origin (i.e. explanation c). Other workers, however, have invoked near-equilibrium growth processes during episodic inflections of the *P*–*T* paths (Schumacher *et al.*, 1999; Enami, 1998; Willner *et al.*, 2000) and/or changes in garnet-producing reactions (e.g. Elvevold & Gilotti, 2000). To be noted is that comparable debate (i.e. near-equilibrium vs. disequilibrium) exist in the interpretation of discontinuities in the zoning of garnet from lower pressure environments (*cf.* Yardley *et al.*, 1991; Chernoff & Carlson, 1997; Spear & Daniel, 2001; Yang & Rivers, 2001) and of other high-*P* minerals (e.g. Maruyama *et al.*, 1985; Ernst, 1993; Harlow, 1994; Sherlock & Okay, 1999; Banno *et al.*, 2000).

SAMPLES AND GEOLOGICAL SETTING

The samples come from two metre-sized blocks of eclogite occurring about 450 km apart within the so-called 'Northern Serpentinities', a more than 1000 km long disrupted belt of serpentinite melange and ophiolite that stretches along the north of Cuba (Fig. 1b; see Fonseca *et al.*, 1985; Andó *et al.*, 1989; Andó *et al.*, 1989, 1996; Iturralde-Vinent, 1996b; Proenza *et al.*, 1999; Kerr *et al.*, 1999; for aspects of the serpentinites, and Khudoley & Meyerhoff, 1971; Pardo, 1975; Draper & Barros, 1994; Iturralde-Vinent, 1996a; Cobiella-Reguera, 2000 for reviews of Cuban geology). High-*P* metamorphic blocks of eclogite, garnet amphibolite, blueschist, greenschist, antigorite, metapelite and quartzite within this serpentinite melange document subduction of oceanic lithosphere associated to convergence between the North American and Caribbean plates in Mesozoic to Tertiary times (Somin & Millán, 1981; Kubovics *et al.*, 1989; Millán, 1994, 1996a, 1997a). Available K–Ar ages of these blocks range from 130 to 60 Ma with a clustering about 110 ± 10 Ma (Iturralde-Vinent *et al.*, 1996), suggesting an Early Cretaceous age for the subduction zone where they originated.

Both sample sets, DGG6521A & B from the Holguín-Gibara area and LV36 and LV36A from the Sierra Alta de Agabama (Fig. 1b), have bulk compositions ($\text{SiO}_2 = 46.9\text{--}49.3$ wt%, $\text{K}_2\text{O} < 0.49$ wt%; Table 1) and REE patterns (unpublished data) characteristic of N-MORB basalts. Their main metamorphic assemblage is also similar and consists (Figs 2 & 3; Table 2) of Fe-rich garnet (Grt) typical of the type-C eclogites of Coleman *et al.* (1965), omphacite (Omp), amphibole with actinolite, magnesiohornblende, and barroisite compositions, epidote (Ep, $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}) = 0.09\text{--}0.18$), rutile (Rt), titanite (Ttn), and apatite (mineral abbreviations after Kretz, 1983; except amphibole = Am, calcic amphibole = Ca Am and sodic-calcic amphibole = NaCa Am). Sample LV36A also bears small amounts of phengitic mica (with up to 6.4 atoms of Si per 22 oxygen). Garnet porphyroblasts (up to 3 mm in width) from both localities include epidote, rutile and titanite, plus omphacite and magnesiohornblende in DG6521 (Fig. 2a), and quartz (Qtz) and

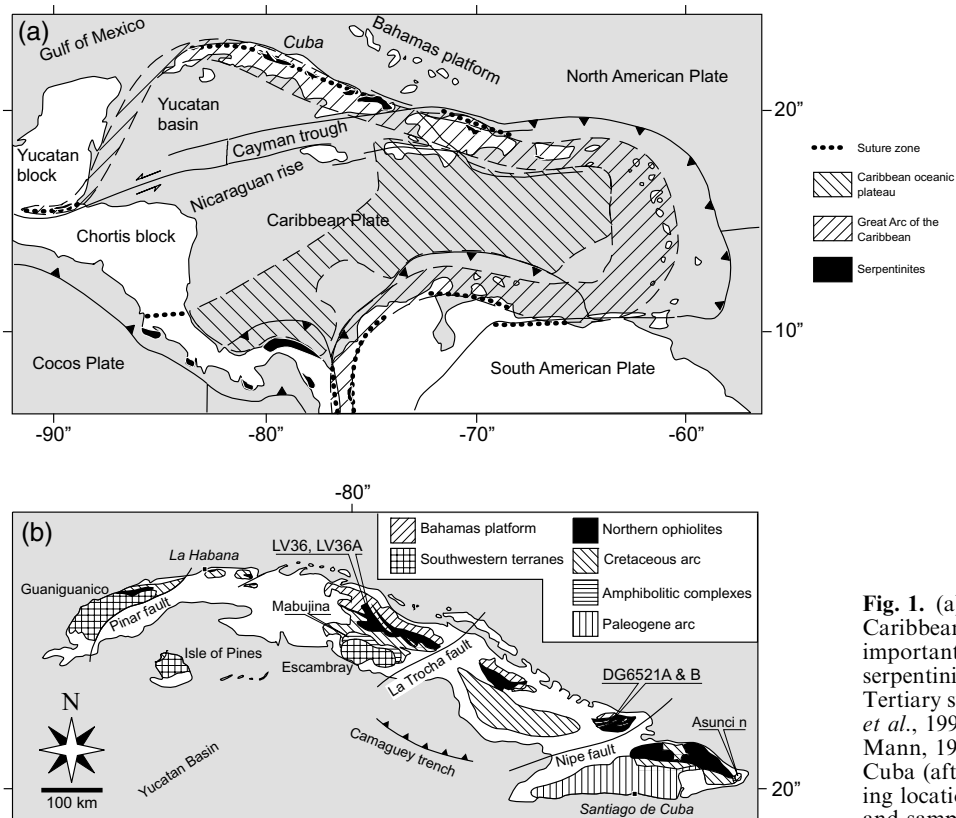


Fig. 1. (a) Plate tectonic configuration of the Caribbean region, with indication of important geological features including serpentinite bodies and Cretaceous-Tertiary suture zones (compiled after Draper *et al.*, 1994; Meschede & Frisch, 1998; and Mann, 1999). (b) Geological sketch map of Cuba (after Iturralde-Vinent, 1996a) showing location of the northern serpentinites and sample localities.

Table 1. Chemical composition (wt percentage) of the samples.

	Dg-6521 a	dg-6521b	lv36a
SiO ₂	47.06	46.89	47.18
TiO ₂	2.10	1.61	1.26
Al ₂ O ₃	13.83	14.31	14.34
Fe ₂ O ₃ (*)	14.04	14.05	13.51
MnO	0.25	0.25	0.20
MgO	6.76	7.06	7.51
CaO	12.29	12.02	11.66
Na ₂ O	3.20	3.02	3.15
K ₂ O	0.08	0.01	0.49
P ₂ O ₅	0.03	0.06	0.14
L.O.I.	0.37	0.51	0.41
Total	100.01	99.97	99.85

* Fe_{total} expressed as Fe₂O₃.

chlorite (Chl) in LV36. Quartz is not found in the groundmass of the samples. Block DG6521 is distinctive in that amphibole appears as large porphyroblasts (up to 4 mm long) that contain inclusions of omphacite, titanite, rutile and epidote and appear in textural equilibrium with garnet except for the outer actinolite rims (Fig. 2b). Minor replacements of similar actinolite, albite ($X_{ab} = 0.99-1.00$), epidote and titanite (Fig. 2a,b) point to limited late overprinting under albite-epidote amphibolite to greenschist facies conditions.

Internal foliations are absent from all types of porphyroblasts and the matrix is just faintly oriented. A remarkable feature of both samples, however, is that a variety of zoning patterns (concentric, patchy and oscillatory) are present in garnet, amphibole, omphacite and epidote, as described below.

MINERAL ZONING

Sample DG6521B

Garnet

Garnet porphyroblasts display long-range core to rim zoning that involves uniform decrease in Mn with increasing Mg and Mg# (Fig. 4a; throughout this paper, Mg# stands for the molar ratio $Mg/(Mg + Fe^{2+})$). This is typical of prograde growth zoning in

type-C garnet (Ghent, 1988). Ca is fairly constant along this overall pattern, except for discernible peaks that do not clearly correlate with systematic variations in other elements. The outermost rims of garnet have the Mg#-richer and Mn-poorer compositions, compatible with the highest temperature attained during garnet growth (i.e. peak garnet; cf. Ghent, 1988 and see Fig. 11 below).

Along the outer part of garnet porphyroblasts, the general pattern above is disturbed by subtle oscillations and shoulders (Fig. 4b-e). In terms of Mn, for instance, up to four reversed layers (upturns) each about 10–20 μm in width can be distinguished (Fig. 4d). The two inner reversals (1 & 2) are less intense and mostly euhedral. The outer two reversals (3 & 4) are more intense, and change from euhedral to anhedral within the same grain. Along the anhedral portions, the stronger Mn-reversal 3 neatly crosscuts the earlier layers, indicating that this reversal was preceded or accompanied by an episode of garnet dissolution. The Mn-reversals 2, 3, and 4 are seen to match with reversals (downturns) in Mg and Mg#, suggesting a coupled behaviour of Mn and Mg# (note, however, that the same is not observed with regard to Mn-reversal 1, where Mg and Mg# increase, Fig. 4g,h). The distribution of Ca is uncorrelated with Mn and Mg# and displays a sharp increase at the outer part of the grains. This shoulder generally matches the end Mn-reversal 2, except for segments where the latter is absent because of the local advance of garnet dissolution associated to reversal 3 (Fig. 4d,e,h,i).

Amphibole

In sample DG6521B amphibole displays a wide range of compositions ($Si = 7.09-7.70$, $Na(B) = 0.06-0.65$, $\Sigma(A) = 0.16-0.59$, $Mg\# = 0.64-0.90$) that includes actinolite, magnesiohornblende, sporadic edenite and barroisite compositions (Fig. 3c). For the most part these variations distribute concentrically within individual grains (Figs 2b & 5). In the largest porphyroblasts, Mg-rich actinolite to magnesiohornblende cores ($Mg\# \approx 0.85$) are mantled by magnesiohornblende to barroisite with lower Mg# (down to 0.64), and finally by outer rims that trend backwards to magnesiohornblende-actinolite with relatively low Mg# (≈ 0.7). Rare inclusions of amphibole within garnet porphyroblasts are Mg#-rich magnesiohornblende.

As with garnet, complex oscillations occur in the mantle and rim of amphibole porphyroblasts. In the XR images of Fig. 5, these are best revealed by Si and Al, and to some extent Na and Ti, but detailed core-to-rim compositional profiles show changes in all elements (Fig. 6). Notably, the oscillations take place at a long-range

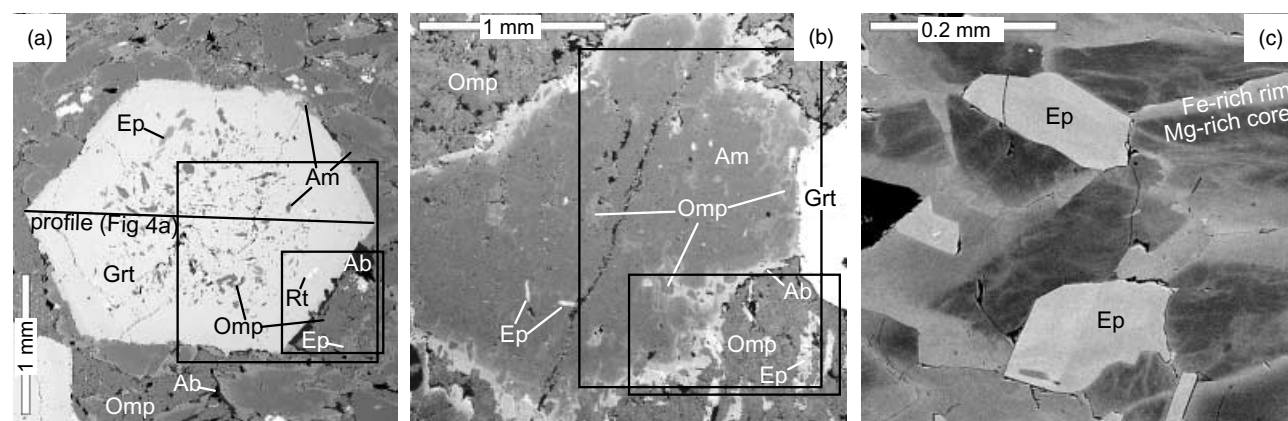


Fig. 2. Backscattered electron (BSE) images showing basic textures in samples DG6521B and LV36. (a) Garnet porphyroblast rich in inclusions (omphacite, epidote, rutile, titanite and, less abundant, amphibole) from sample DG6521B, set in a matrix of amphibole and omphacite. Late albite replacements appear at the rims of garnet, omphacite and amphibole. The line labelled as the profile of Fig. 4(a), and the boxes outline the XR-mapped areas of Figs 4(b)–(e) and 7(a)–(e). (b) BSE image of amphibole porphyroblast (with inclusions of omphacite, epidote, titanite and rutile) adjacent to garnet from sample DG6521B, set in a matrix of omphacite and epidote. The rim of amphibole appears brighter due to higher Fe contents. The boxes outline the XR-mapped areas of Figs 5 and 8. (c) Patchy zoning in matrix amphibole from sample LV36. The patches are defined by brighter (Fe-richer) elongate areas within the cores (darker) that penetrate from the external bright (Fe-rich) overgrowths.

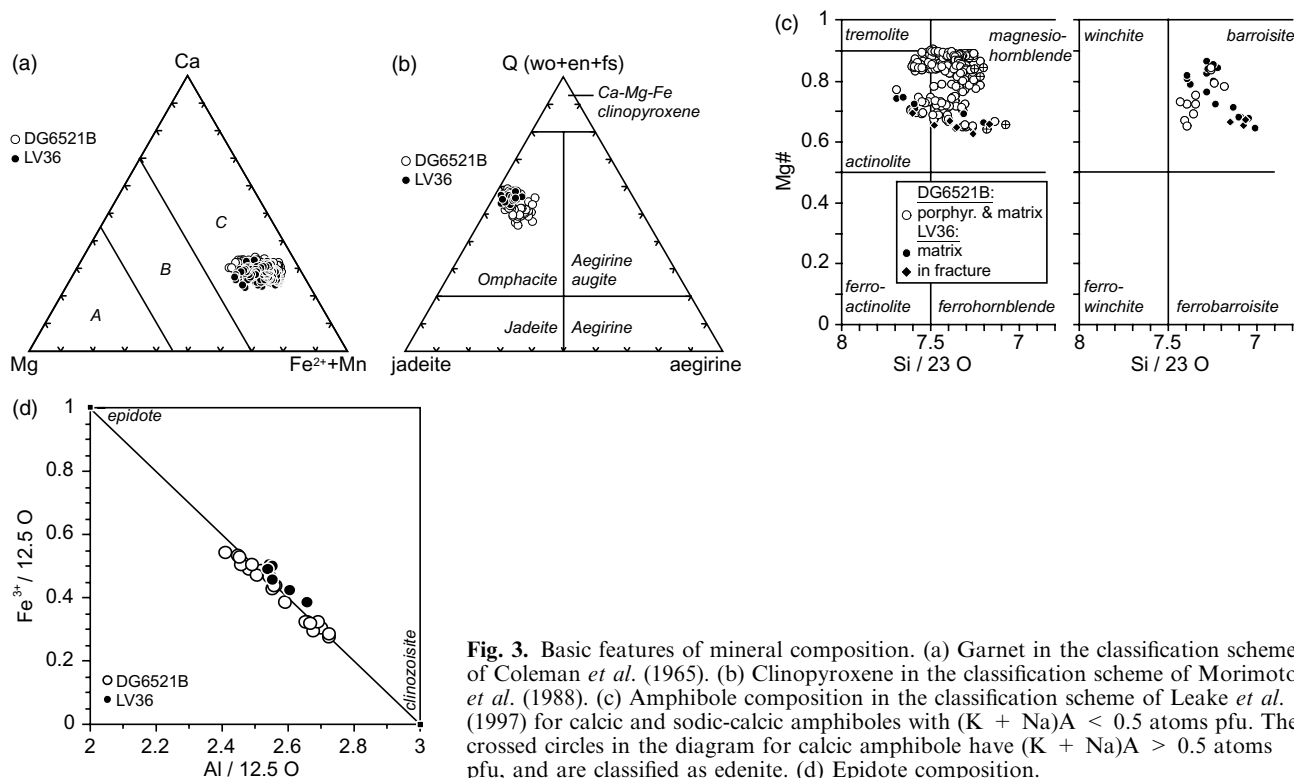


Fig. 3. Basic features of mineral composition. (a) Garnet in the classification scheme of Coleman *et al.* (1965). (b) Clinopyroxene in the classification scheme of Morimoto *et al.* (1988). (c) Amphibole composition in the classification scheme of Leake *et al.* (1997) for calcic and sodic-calcic amphiboles with $(K + Na)A < 0.5$ atoms pfu. The crossed circles in the diagram for calcic amphibole have $(K + Na)A > 0.5$ atoms pfu, and are classified as edenite. (d) Epidote composition.

and short-range scales (50–150 μm and $< 20 \mu\text{m}$ in width, respectively), and have anhedral forms largely imposed by the irregular form of the core and the shape of the inclusions (mostly of omphacite). Four long-range oscillations have been distinguished in the profiles of Fig. 6 based on the distribution of Ti(C), Al(C) and Na(B). Zone I includes the inner part of the mantle, and displays normal zoning with general increase in Al(T-C), Ti(C), Na(A), and K(A) and decrease of Mg(C) and Mg#. Zone II is located within the mantle and involves a reverse trend with decreasing Al(T-C), Ti(C), Na(B-A), and K(A), and increase in Mg(C), Mg# and Ca(B). Zone III is located at the outer part of the mantle and displays a normal trend similar to zone I, except for a distinct increase in Fe²⁺ (C) and Na(B) coupled with decrease in Mg(C), Mg#, and Ca(B), and a final decrease in Al(T) along to the outer part of the zone where barroisitic compositions are attained. These barroisitic compositions have the highest Ti contents, and appear in contact with peak garnet rims (Figs 5b & 6c). Zone IV corresponds with the latest magnesiohornblende-actinolite rim, and is characterized by a general reverse trend with significant decrease in Al(T), Al(C), Ti(C), Mg(C), Mg#, Na(B), Na(A), and K(A), and increase in Fe²⁺ (C), Ca(B), and Mn(B).

Within the above long-range oscillatory zones, short-range oscillations $< 20 \mu\text{m}$ in width are indicated in the profiles of Fig. 6 by arrows located where Al(T) and/or Al(C) attain relative minima. Apart from their subtler nature, these minor oscillations are similar to those occurring at the broader scale in that changes in Al(T) and/or Al(C) involve more or less systematic changes in Ti(C), Fe²⁺ (C), Mg(C), Mg#, Na(A) and K(A).

Omphacite

Omphacite has jadeite, aegirine and quadrilateral pyroxene contents in the ranges 31.3–41.8, 2.8–16.8, and 45.5–58.0 mole percentage, respectively (calculated after the procedure of Morimoto *et al.*, 1988). Much of this variation is due to patchy zoning in matrix grains. Some larger patches are relatively sharp and consist of areas poorer in Na and Fe_{total} and richer in Mg, enclosed within areas richer in Na and Fe_{total} and poorer in Mg (Fig. 7a–e). Subtler patchy

zoning involving similar compositional changes is also discernible within the Na-richer and Na-poorer areas (Fig. 7f–k). Omphacite inclusions within garnet and amphibole porphyroblasts overlap in composition with the matrix grains (Fig. 7l). Note that the positive and negative correlation of Na with Fe_{total} and Mg, respectively, as appreciated in the XR images (Fig. 7b–d), conflicts with the positive correlation of Na and Mg# in the bulk of the data (Fig. 7l). However, the latter correlation is associated with a bulk positive correlation between Na and the calculated Fe³⁺/Fe²⁺ ratio, which may be an artefact of the charge-balance method for the estimation of Fe³⁺/Fe²⁺ in omphacite (see Cawthorn & Collerson, 1974 for details of this problem).

Epidote

Matrix epidote display a general trend of increasing Fe³⁺ towards the rims ($\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) = 0.09\text{--}0.18$; Fig. 3d), which is disturbed by faint concentric reverse layers where Fe³⁺ decreases and Al increases (Fig. 8). No more than two reverse layers have been observed in single grains. Epidote inclusions within garnet and amphibole compare with the Al-richer compositions of the matrix.

Sample LV36

Garnet

Garnet zoning in this sample is similar to that of sample DG6521B in that: (a) Mn decreases and Mg and Mg# increase from the core to the rim (b) oscillations in Mn, Mg, Mg#, and Ca take place near the outermost garnet rims (c) the width of the oscillations in Ca does not precisely match those of other elements (d) the reversals are mostly euhedral with local irregularities, and (e) the rims have the highest Mg# and lowest Mn contents (Fig. 9a–i). In this case, however, the concentric zoning is overprinted by diffuse patchy zoning involving mostly Fe, Mn and Mg (Fig. 9b–d). The patches trend towards Mg-rich and Fe- and Mn-poor compositions (i.e. peaks in Mg and

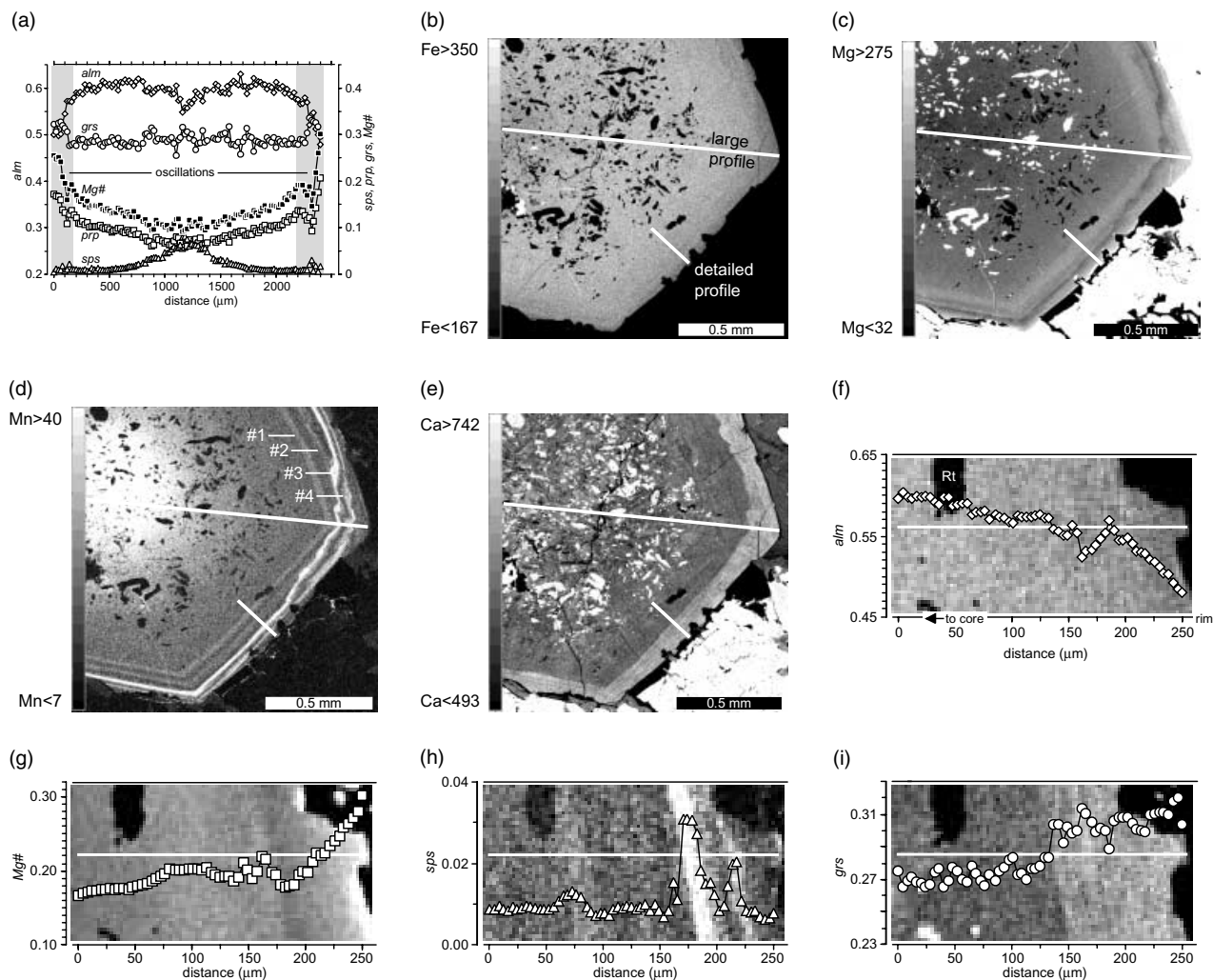


Fig. 4. Compositional profiles and XR images illustrating zoning in a garnet porphyroblast from sample DG6521B (see Fig. 2a for location). (a) Rim-to-rim profile in terms of almandine (alm), pyrope (prp), spessartine (sps), grossular (grs) and Mg#. The shaded areas adjacent to the rims denote the place where the oscillations take place. (b)–(e) XR-images of (b) Fe (c) Mg (d) Mn, and (e) Ca. The scales are in number of counts per-pixel (see Appendix). Bright areas denote higher concentrations. Oscillatory zoning is best defined by four reversals in Mn (brighter areas in d) that are mostly euhedral, but locally irregular and with crosscutting relationships. The lines in the images mark the large profile of (a), and the near-rim detailed profile (probe step: 4 μm) illustrated in (f)–(i) that quantitatively documents the extent of the oscillations. The background images in the detailed profiles were extracted from images (b)–(e) of Fe, Mg, Mn, and Ca.

troughs in Fe and Mn in Fig. 9a), and clearly formed along fractures and preferred orientations (Fig. 9b–d) that indicate an origin after diffusive modification of the lower grade garnet interiors. Diffusion is inferred to have taken place at high- P close to peak conditions, since the modified areas trend in composition towards that of peak garnet rims and appear adjacent to fractures filled by omphacite and barroisite amphibole (Fig. 9a–d). To be noted is that these diffusive modifications did not affect Ca to the same extent as the other elements, in accordance with the common view that Ca diffuses slower than Fe, Mn and Mg (Loomis *et al.*, 1985; Chakraborty & Ganguly, 1992; Schwandt *et al.*, 1996).

Amphibole

Sample LV36 contains no amphibole porphyroblasts, and the inner core composition of matrix grains is barroisite (Mg# \approx 0.85) that trends towards Ti-, Al-, Fe-, Na- and K-rich barroisite (Mg# down

to 0.64) similar in composition to the outer mantles of DG65421B porphyroblasts (Fig. 3c). The Mg-rich cores present patchy zoning defined by elongated areas richer in Fe (Fig. 2c) which suggest that diffusive modification took place along fractures, analogous and probably concomitant with the diffusive modification of coexisting garnet at high- P (the Fe-richer barroisite compositions are similar to barroisite associated to omphacite in the garnet fractures; Fig. 3c). Later retrograde growth of amphibole is recorded by magnesiohornblende-actinolite (Mg# up to 0.75) in the rims of the matrix grains and in garnet fractures associated to albite and epidote (Fig. 3c).

Omphacite and epidote

The compositions of these phases are comparable to those of sample DG6521B (Fig. 3b,d). However, except for subtle patches in both phases, no significant zoning was detected.

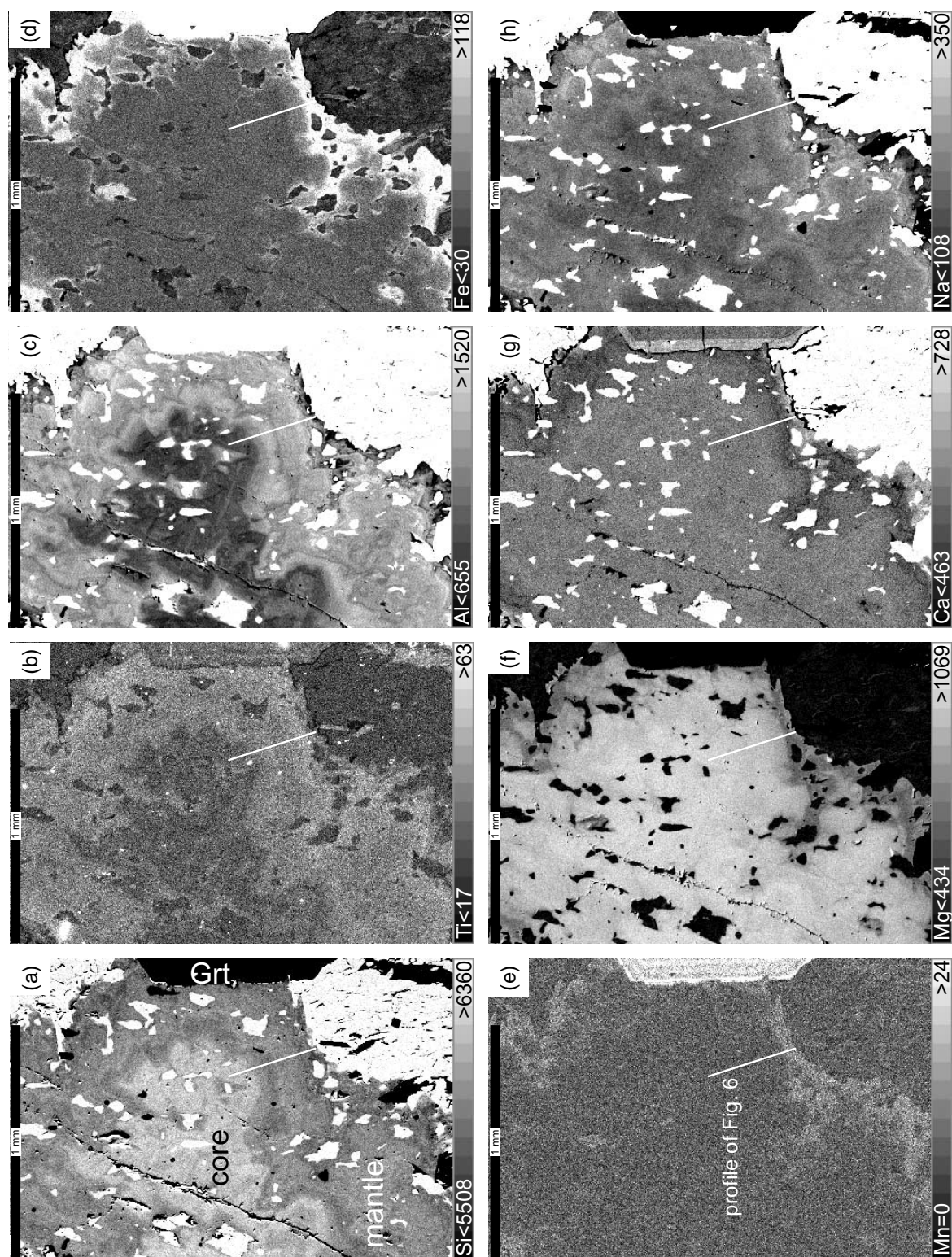


Fig. 5. XR images of (a) Si (b) Ti (c) Al (d) Fe (e) Mn (f) Mg (g) Ca, and (h) Na showing oscillatory zoning in amphibole porphyroblast from sample DG6521B (see Fig. 2b for location; the line in the images marks the detailed profile of Fig. 6). The scales are in number of counts per-pixel (see Appendix). Light areas denote higher concentrations.

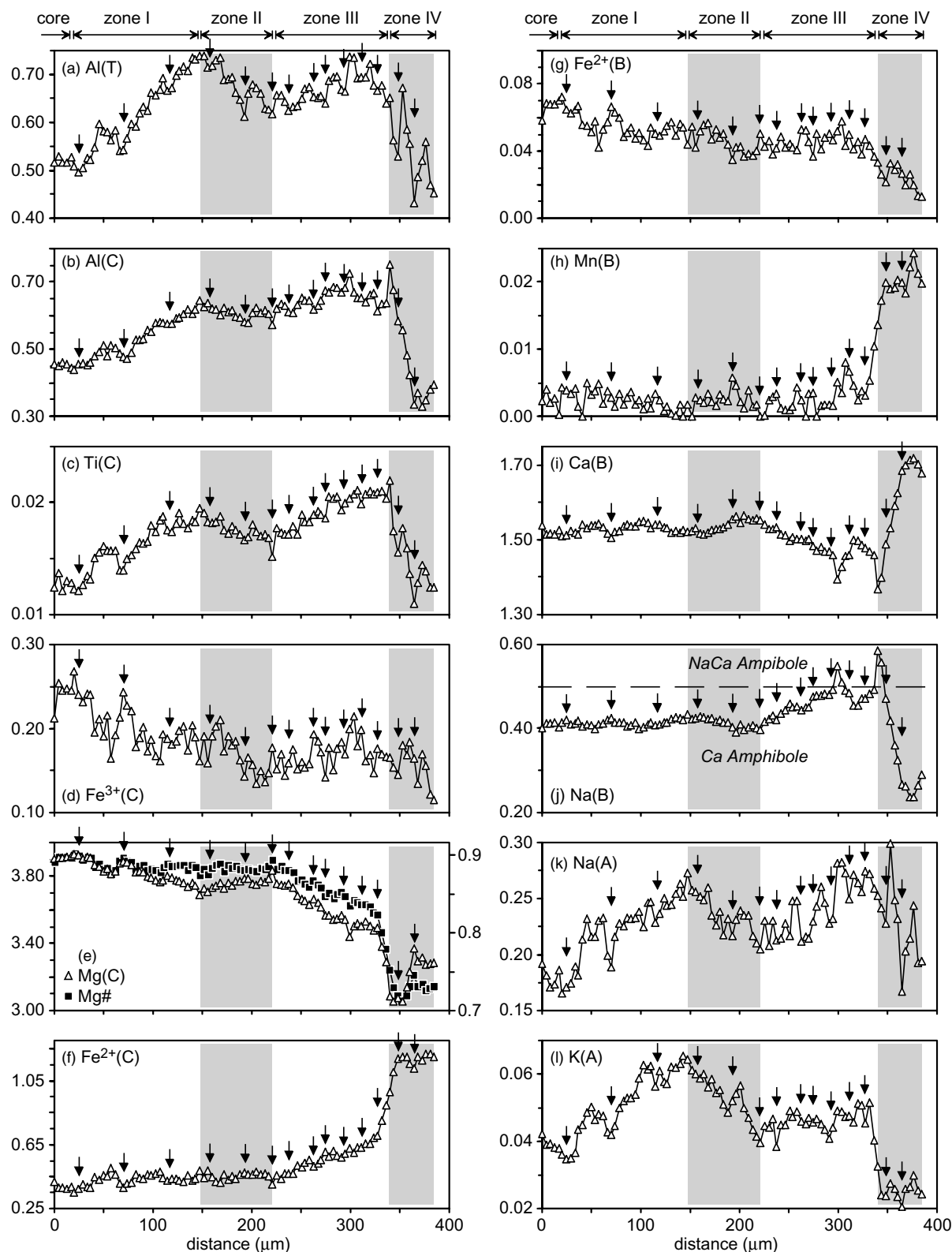


Fig. 6. Detailed core to rim profile (probe step: $4\ \mu\text{m}$) of amphibole porphyroblast shown in Fig. 5. Note that zoning includes large-range (zones I-IV) and short range oscillations (arrows define decrease in $\text{Al}(\text{C})$ and/or $\text{Al}(\text{T})$).

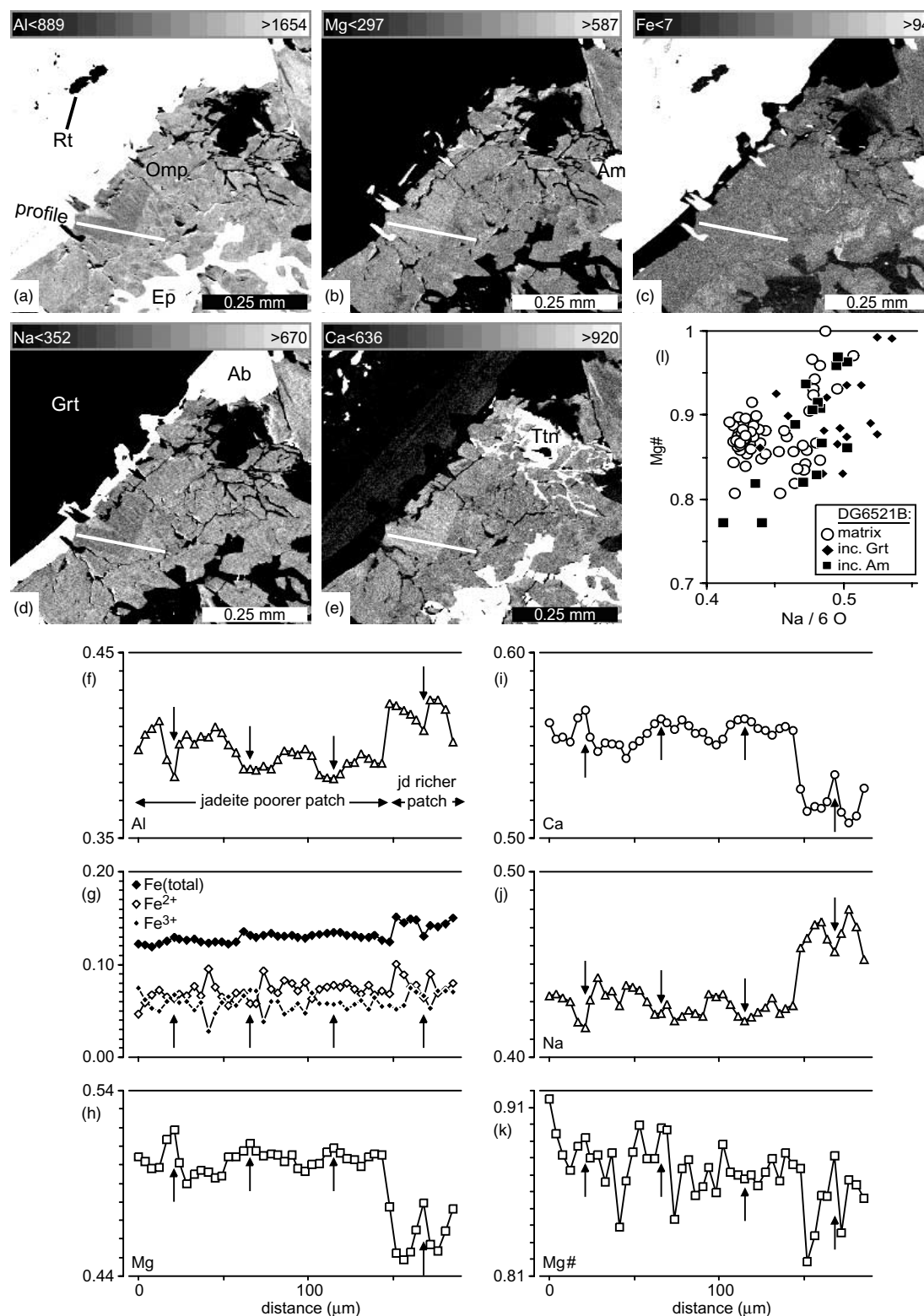


Fig. 7. Details on compositional heterogeneity of omphacite from sample DG6521B. (a)–(e) XR images of (a) Al (b) Mg (c) Fe (d) Na, and (e) Ca showing patchy zoning (see Fig. 2a for location). The scales are in number of counts per-pixel (see Appendix). Light areas denote higher concentrations. The line in the images marks the location of the detailed profile (probe step: 4 μm) illustrated in (f)–(k). (l) Mg# vs. Na diagram with the projection of all types of omphacite from this sample.

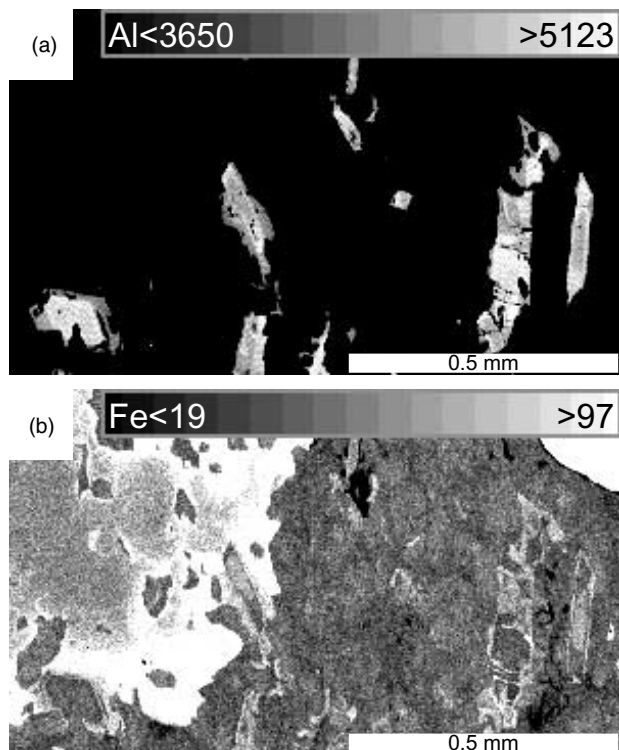


Fig. 8. XR images of (a) Al, and (b) Fe showing oscillatory zoning in epidote from sample DG6521B (see Fig. 2b for location). The scales are in number of counts per-pixel (see Appendix). Light areas denote higher concentrations.

***P*–*T*–*t* EVOLUTION**

Origin of amphibole

An important point concerning the petrogenesis of the studied samples, with significant implications for the interpretation of oscillatory garnet zoning, is the origin of amphibole. In particular for sample DG6521B, there are a number of arguments to strongly suggest that amphibole porphyroblasts formed during prograde metamorphism. These include: (a) the prograde character of the general core-to-outERMOST mantle trend (Fig. 6) (b) that Mg#-rich magnesiohornblende and barroisite compositions of this trend do not replace garnet or omphacite, and barroisite compositions appear in sharp contact with peak garnet rims (Fig. 5), and (c) that omphacite is included within amphibole mantles (Figs 2b & 5), and similar magnesiohornblende compositions are included in garnet (Fig. 2a). Additional indirect evidence is the occurrence of oscillatory zoning within the prograde amphibole mantles, which is similar to that in garnet porphyroblasts. Only the late Fe-rich magnesiohornblende–actinolitic compositions (associated with albite) are considered to have formed after peak conditions upon decompression. In the AFM-like (Fig. 10 a,b) diagrams, sample LV36 shows similar features with

an increase in metamorphic grade, Mg# in garnet increases, and Mg# and AlNaO₂ in coexisting amphibole decrease and increase, respectively. Thus, garnet with the highest Mg# and amphibole with the highest Al (Ti, and Na(B)) are considered to represent peak eclogitic conditions. Upon retrogression, actinolite + albite formed after the peak Grt–Omp–Am assemblage.

General *P*–*T* paths

In sample DG6521B, *P*–*T* estimates using the inclusions within garnet cores yield Grt–Am–Ep values of *c.* 400 °C and *c.* 15 kbar, and Grt–Omp temperatures of 400–500 °C (Fig. 10c; see Appendix: Estimation of *P*–*T* for details of the calculation procedures). For peak conditions, Grt–Omp and Grt–Am temperatures span 500–550 °C (minimum pressure of *c.* 10 kbar, Fig. 10c). Along the prograde path, a general increase in pressure of unknown extent is inferred by the general core-to-mantle increase in Al(C) and Na(B) in amphibole porphyroblasts (Holland & Richardson, 1979; Laird & Albee, 1981), as depicted in Fig. 10(c). A similar *P*–*T* history can be deduced for sample LV36 (Fig. 10d), but the lack of omphacite and amphibole inclusions within garnet, plus the large pre-rim compositional range of matrix amphibole, preclude estimating the early evolution. In this case the peak eclogite assemblage of Grt–Omp–Am yields *c.* 20 kbar at somewhat higher temperature (*c.* 600 °C), which helps to explain the observed near-peak diffusive homogenization of garnet and amphibole interiors in this sample. Following the peak metamorphic stage of both samples, the actinolite rims of amphibole and the albite + actinolite replacements and films suggest decompression and cooling (Fig. 10c,d). The scarcity and limited extent of these lower *P*–*T* overprints, plus the fact that the peak garnet rims were not modified by diffusion (not even in the higher grade sample LV36), suggest that rapid decompression and cooling and/or limited availability of H₂O attended the final uplift of the blocks.

***P*–*T* fluctuations**

Although a more in depth discussion of oscillatory zoning as a monitor of *P*–*T* changes is presented later, it is worth advancing here that it is indicative of episodic retrogression events along the general prograde trajectories of both samples. In this regard, the zoning of amphibole porphyroblasts from sample DG6521B is of particular significance since changes in the element distribution in the different structural sites are known to be approximate indicators of changes in *P*–*T* (Holland & Richardson, 1979; Laird & Albee, 1981). Thus, the long-range pre-rim oscillations in these porphyroblasts (Fig. 6) point to a pre-peak history characterized by increasing temperature with minor changes in pressure (zone I), decreasing *P*–*T* (zone II), and increasing *P*–*T* (zone III) up to the achievement of

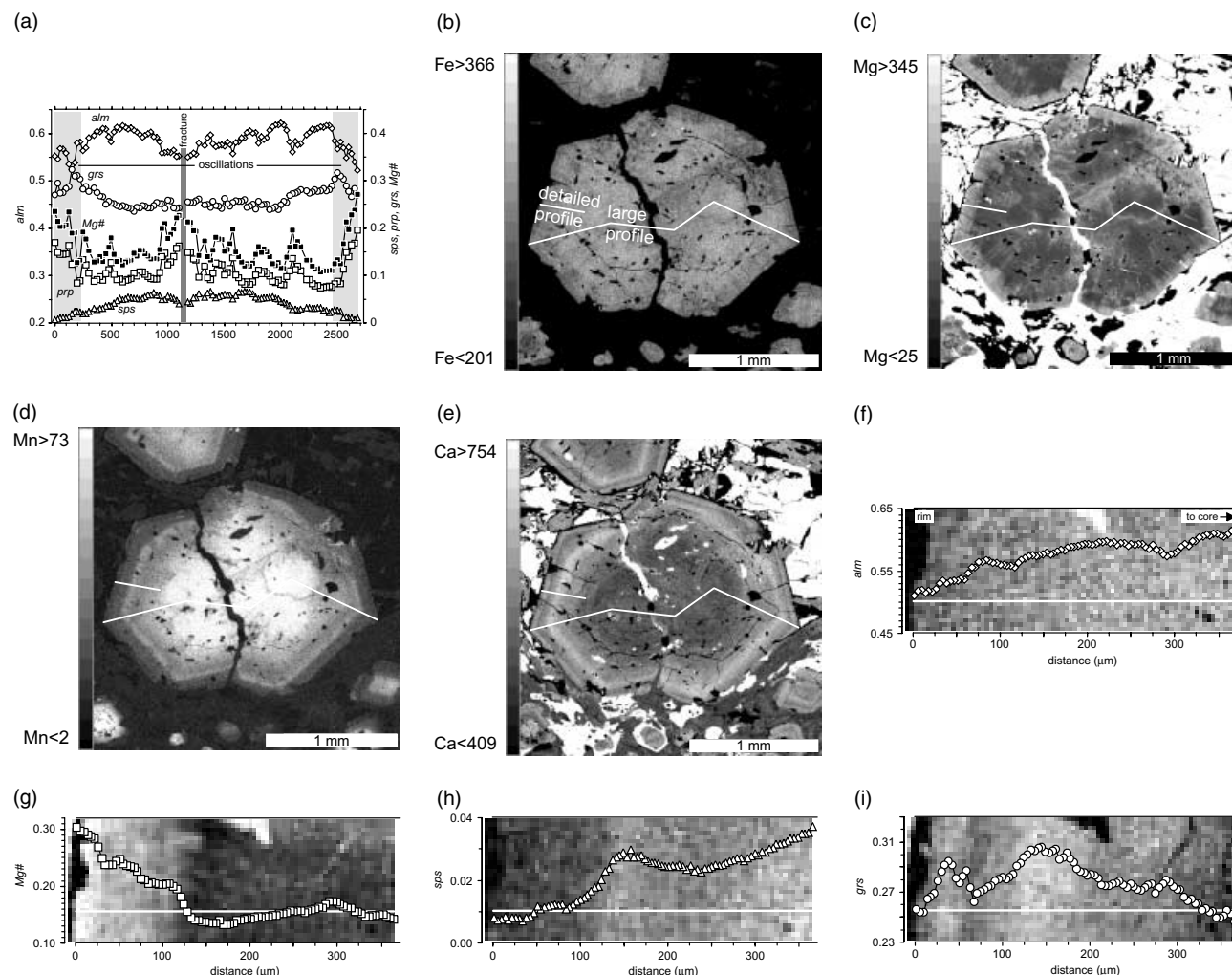


Fig. 9. Compositional profiles and XR images illustrating zoning of a garnet porphyroblast from sample LV36. (a) Rim-to-rim profile (see (b)–(e) for location) in terms of almandine (alm), pyrope (prp), spessartine (sps), grossular (grs) and Mg#. The shaded areas adjacent to the rims denote the place where the oscillations take place. The indicated fracture is filled by omphacite and barroisite. (b)–(e) XR-images of (b) Fe (c) Mg (d) Mn, and (e) Ca. The scales are in number of counts per-pixel (see Appendix). Light areas denote higher concentrations. In addition to oscillatory zoning, note the diffusive patchy zoning in terms of Fe, Mn, and Mg, but not Ca. The lines in the images mark the large profile of (a), and the near-rim detailed profile (probe step: 4 μm) of (f)–(i). The background images in the detailed profiles were extracted from images (b)–(e) of Fe, Mg, Mn, and Ca.

the highest pressure obtained at near-peak temperature (i.e. the highest Na(B) and Ti(C) compositions of the outer barroisite). Within this general pre-peak history, a number of subordinate P – T fluctuations are also indicated by the short-range oscillations. Most notable among these are the ones located at the outer part of zone III, which involve relatively large changes in Na(B) (Fig. 6j). These sharper secondary oscillations suggest that significant pressure fluctuations took place at or near-peak conditions, consistent with the stronger compositional oscillations of garnet located adjacent to the peak rims. Finally, we note that oscillations are also present within the retrograde rims of amphibole porphyroblasts, which record a substantial decrease in P – T (zone IV of Fig. 6), suggesting that

P – T fluctuations also occurred at least at the initial stages of the final uplift of the blocks.

Age of metamorphism

Age determinations in sample LV36A (Schneider, 2000) have yielded 103.4 ± 1.4 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ plateau date on single amphibole), 115.0 ± 1.1 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ plateau date on single phengite) 123.1 ± 1.0 – 117.1 ± 0.9 (intragrain laserprobe fusion ages), and 118.2 ± 0.6 Ma (Rb/Sr isochron on phengite–omphacite–whole-rock). These are interpreted as cooling ages, since the maximum temperature attained in this sample (*c.* 600 $^{\circ}\text{C}$) is in excess of the blocking temperatures of the corresponding isotopic systems

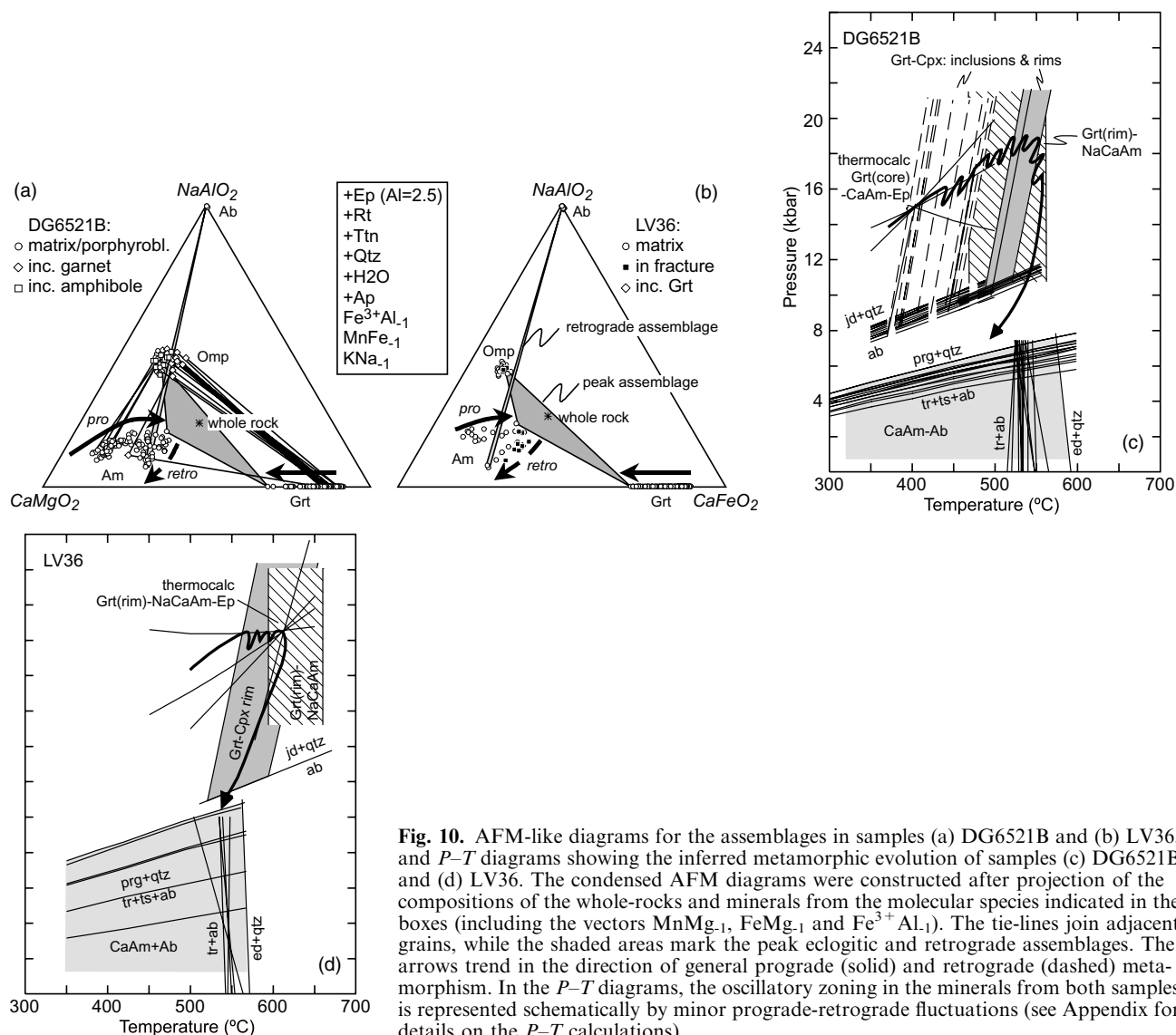


Fig. 10. AFM-like diagrams for the assemblages in samples (a) DG6521B and (b) LV36, and P - T diagrams showing the inferred metamorphic evolution of samples (c) DG6521B and (d) LV36. The condensed AFM diagrams were constructed after projection of the compositions of the whole-rocks and minerals from the molecular species indicated in the boxes (including the vectors MnMg_{-1} , FeMg_{-1} and $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_{-1}$). The tie-lines join adjacent grains, while the shaded areas mark the peak eclogitic and retrograde assemblages. The arrows trend in the direction of general prograde (solid) and retrograde (dashed) metamorphism. In the P - T diagrams, the oscillatory zoning in the minerals from both samples is represented schematically by minor prograde-retrograde fluctuations (see Appendix for details on the P - T calculations).

(i.e. 500–600, 350–450, & 500–550 °C, respectively). The older $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages obtained from phengite relative to amphibole are inconsistent with lower blocking temperature of the isotopic system in phengite. Since excess argon in phengite can be ruled out by the lack of intragrain age variations (Giorgis *et al.*, 2000), and by the consistency with the Rb/Sr age the most likely explanation for this inconsistency resides in the formation of low temperature calcic amphibole during the retrograde path of the block, and may be by a higher closure temperature for argon diffusion in phengite than usually assumed. The data do indicate that the minimum age of eclogite facies metamorphism, and hence of the processes involved in the formation of oscillatory zoning in garnet and amphibole, is pre-118 Ma (Aptian or older), while the sample experienced final uplift and cooling in Aptian–Albian times (118–103 Ma).

A MODEL OF FORMATION OF OSCILLATORY ZONING

Disequilibrium vs. equilibrium

Interpreting oscillatory zoning in terms of changes in P - T is only possible if near-equilibrium was attained during its formation. Following arguments by Spear & Daniel (2001), symptoms of disequilibrium zoning due to transport problems are divergence in the patterns followed by individual elements and the lack of zoning systematics. For oscillatory zoning, this implies lack of zoning symmetries for the significant elements, mismatch of layers and unpredictable compositional changes across the oscillations. In the samples studied, the most notable evidence in this regard is given by the zoning patterns of Ca in garnet, which in general do not correlate with those of other elements (Figs 4 & 9) and

are hence likely to have been influenced by transport difficulties and/or episodic release/retention of Ca from dissolving/growing phases (*cf.* Chernoff & Carlson, 1997; Spear & Daniel, 2001). On the other hand, large-scale changes of Fe, Mn and Mg in garnet, and of Si, Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na, and K in amphibole, are uniform and generally consistent, suggesting near-equilibrium during their formation. The subtler small-scale oscillations in both phases involve similar compositional changes, so the same conclusion of near-equilibrium during their formation is favoured. The implications are that the changes in Ca of garnet cannot be quantitatively related to changes in P - T with confidence, but that for other elements equilibrium models can provide indications of the nature of the P - T fluctuations.

Development of zoning at near-peak conditions

A major problem in developing model P - T - X relationships that could apply to the oscillations in garnet and amphibole is that their formation is likely to have involved lower grade phases that are no longer present. Chlorite, found as scarce inclusions within LV36 garnet, probably contributed to formation of both phases, but albite and glaucophane, which are common in lower grade greenschist, blueschist, and amphibolite blocks from the same melange (Somin & Millán, 1981; Millán, 1994, 1996a), may have also participated to some unknown extent. Hence, the nature of the P - T fluctuations can be estimated only for the latest stage of prograde metamorphism, when the lower grade phases were totally consumed and the assemblage Grt + Omp + Am + Ep + Rt + Ttn was formed. The model that follows does hence apply for oscillations formed within this assemblage at near-peak conditions.

Model P - T - X relations

Isopleths of mineral abundance and composition for the assemblage Grt + Omp + Am + Czo + Rt + Ttn in the system SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - FeO - MgO - CaO - Na_2O - H_2O are plotted in Fig. 11. The dP/dT slopes of mineral abundance are all negative, a result consistent with that obtained by Carson *et al.* (1999) for quartz-bearing eclogites. As shown, the moles-of-garnet and -of-amphibole isopleths coincide, and the predicted changes in mineral abundance upon changing P - T imply garnet growth upon amphibole dissolution and vice versa. Note also that, even if the use of different thermodynamic properties might lead to changes in the location of isopleths, near-coincidence would nonetheless be imposed by mass-balance constraints in normal metabasite systems, making amphibole and garnet present on opposite sides of reactions triggered by nearly every conceivable P - T vector (*cf.* Carson *et al.*, 1999). Hence, under most circumstances, formation of oscillations in amphibole and garnet should have involved recurrent events of dissolution and

growth of both phases. This would be consistent with the occurrence of discontinuities and crosscutting relationships in the outer oscillatory layers of DG6521B garnet, so it will be explored in some detail first.

Model expectations for recurrent growth-dissolution events

As shown in Fig. 11, dissolving garnet and growing amphibole with decreasing Mg# are predicted to occur along P - T vectors with a wide range of orientation, although most of them involve decreasing P - T (the area and vector named -Grt-Mg# in Fig. 11). Under these circumstances, diffusive formation of reverse layers with decreasing Mg# (and increasing Mn) at the

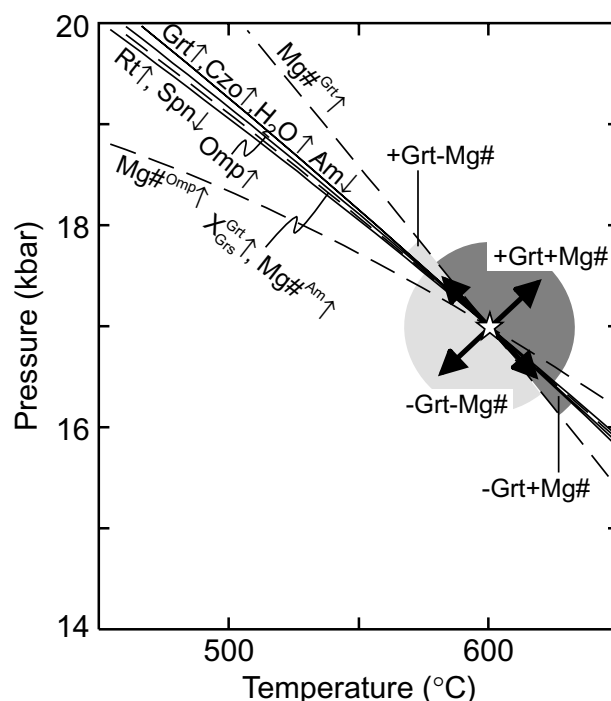


Fig. 11. Calculated phase relationships among garnet, omphacite, amphibole, clinozoisite, rutile, titanite and H_2O -fluid within the SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - FeO - MgO - CaO - Na_2O - H_2O system using program Gibbs (Spear & Menard, 1989; January 2000 thermodynamic data base). Clinozoisite, rutile, titanite and H_2O -fluid are pure phases, while garnet is treated as a Fe-Mg-Ca solution (3-site mixing model after Berman, 1990), omphacite as a diopside-hedenbergite-jadeite solution (2-site mixing model after Spear, unpublished), and amphibole as a Fe-Mg solution (1-site-ideal mixing model, with the formula $\text{Si}_6\text{Al}_{3.7}(\text{Fe,Mg})_{3.3}\text{Ca}_2\text{Na}_{0.3}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, after Spear, unpublished). The starting conditions for the calculations (star) are as follows: $P = 17$ kbar; $T = 600$ °C, garnet = 29.5% volume ($X_{\text{alm}} = 0.55$, $X_{\text{prp}} = 0.15$, $X_{\text{grs}} = 0.30$, $\text{Mg\#} = 0.79$), omphacite = 45% ($X_{\text{dp}} = 0.5$, $X_{\text{hd}} = 0.1$, $X_{\text{jd}} = 0.4$, $\text{Mg\#} = 0.17$), amphibole = 20% ($\text{Mg\#} = 0.58$), clinozoisite = 3%, rutile = 1.5%, titanite = 1%, and $\text{H}_2\text{O} = 0\%$. H_2O -fluid is allowed to fractionate (leave/enter the system) along the projected isopleths. The small arrows adjacent to the labels of the minerals (moles) and chemical variables indicate the direction of increasing contents. The shaded sectors indicate the P - T fields (relative to the star) where Mg# in growing/dissolving garnet decreases or increases.

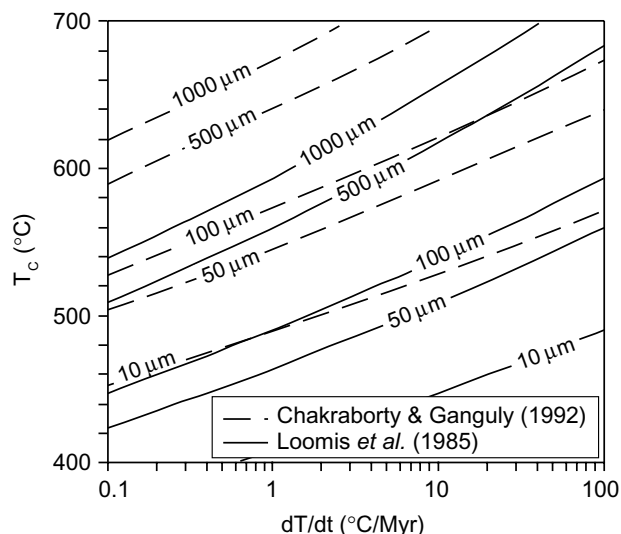


Fig. 12. Closure temperature (T_c) of diffusion for Mg in garnet using the diffusion data of Loomis *et al.* (1985) and Chakraborty & Ganguly (1992) vs. cooling rate (dT/dt) calculated after Dodson, 1973) equation for spherical particles of various radii.

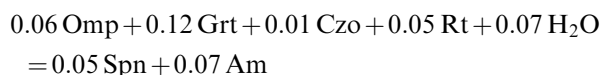
dissolving rims of garnet, and over scales of a few tens of μm , as observed at reversals 2, 3 and 4 of DG6521B garnet (Fig. 4c,d), is not precluded by available diffusion data for Fe–Mg–Mn at near-peak temperatures of $\leq 600^\circ\text{C}$ and for cooling rates of 10°C/Myr or less (Fig. 12; see also Duchêne & Albarède, 1999). Amphibole growth after garnet dissolution, on the other hand, is supported by the peaks and shoulders in Mn and Fe at the outer mantles of amphibole (zone III of Fig. 6).

Figure 11 also shows that growing garnet and dissolving amphibole with increasing Mg# (and decreasing Mn) would be expected from a wide range of orientations of P – T vectors, although most of them involve increase in P – T as expected for subduction-related paths (the area and vector named + Grt + Mg# in Fig. 11). The lack of experimental studies on interdiffusion of significant elements within amphibole (i.e. involving combinations exchange vectors such as Al–tschermak – $\text{Al}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-1}$, Ti–tschermak – $\text{TiAl}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-2}$, edenite – $(\text{K},\text{Na})\text{Al}(\text{o})_{-1}\text{Si}_{-1}$, and plagioclase – $\text{NaSiCa}_{-1}\text{Al}_{-1}$) precludes estimation of its potential effect in the formation of oscillatory zoning. The evidence provided by the samples themselves, however, suggest that that interdiffusion within amphibole was sluggish enough to preclude large-scale re-equilibration, but efficient enough to allow small-scale re-equilibration (i.e. elongated diffusive patches in the cores of matrix amphibole from LV36, Fig. 2c). Hence, that some degree of diffusive readjustment had taken place at the rims of dissolving amphibole when close to peak conditions cannot be ruled out. Variations in Al(C) and Na(B) are not considered in Fig. 11, but the increase in these elements at the normal layers of the outer

mantles of amphibole would be consistent with prograde dissolution amphibole.

Influence of fluid availability

As commented above, faint retrogression events at near-peak conditions can explain the formation of subtle oscillations in amphibole and garnet. Yet, the model expectations involve garnet dissolution, and this would seemingly conflict with the common euhedral shapes of the reverse layers in garnet. In this regard we note that the extent of garnet dissolution during retrogression, and hence the degree of euhedralism of reverse layers, would critically depend on the availability of the reactant fluid. For example, for cooling and decompression of $\Delta T = -20^\circ\text{C}$ and $\Delta P = -500$ bar, the reaction (molar units, calculated using Gibbs program as in Fig. 11)



would proceed in the sense of hydration. If fluid was internally derived, however, reaction (1) would be expected to rapidly consume all H_2O available within the negligible porosity at high pressure, its advance being controlled by the local availability of fluid. Limited, heterogeneous availability of fluid could thus provide a feasible explanation for the paradox of having single reverse layers that change from euhedral to anhedral forms over small distances (Fig. 4d), in which case the (near-) euhedral form of reverse layers indicate limited dissolution, rather than growth. The process could proceed repeatedly given that the system would return to H_2O -saturated conditions during ensuing prograde events which trigger reactions in the sense of dehydration. Critical dependence on the availability of fluid does also mean that the extent of garnet dissolution cannot be confidently used as a measure of the magnitude of retrograde events. During prograde events, however, the extent of amphibole consumption would be essentially controlled by the extent of P – T changes, which certainly were of small magnitude to judge from the subtle nature of associated compositional changes in both amphibole and garnet.

Retrograde garnet growth events

Theoretical predictions do not completely exclude that the reverse (i.e. retrograde) layers in garnet had formed upon growth. This would require following retrograde vectors that involve increasing pressure (the area and vector labelled + Grt–Mg# in Fig. 11). Yet, because of the low angle of intersection for pairs of Mg#-in-garnet and moles-of-garnet isopleths, these type of vectors would have a more restricted range of orientation in P – T space relative to vectors appropriate for the formation of a reverse layer by dissolution. As

Table 2. Representative composition of garnet, omphacite, amphibole, and epidote.

Phase		Garnet				Omphacite				Amphibole				Epidote			
Sample		DG6521B	LV36	LV36	LV36	DG6521B	LV36	LV36	LV36	DG6521B	LV36	LV36	LV36	DG6521B	LV36	LV36	LV36
Comment		core min Mg#	rim max Mg#	core min Mg#	core max Mg#	matrix max Na	matrix max Na	matrix max Na	matrix max Na	core CaAm max Mg#	mantle NaCaAm max Na	rim CaAm min Na	core NaCaAm max Mg#	matrix min Fe ³⁺	matrix max Fe ³⁺	matrix min Fe ³⁺	inc Grt max Fe ³⁺
SiO ₂		37.31	37.40	37.40	37.54	56.15	55.69	55.80	55.10	54.16	52.15	51.63	52.41	38.54	38.28	38.32	37.64
TiO ₂		0.18	0.03	0.17	0.01	0.05	0.04	0.05	0.05	0.08	0.15	0.05	0.14	0.14	0.16	0.11	0.18
Al ₂ O ₃		20.71	22.39	20.58	22.00	10.67	11.12	8.87	10.26	5.37	8.21	3.40	8.51	29.89	25.99	28.96	27.40
FeO*		25.67	22.04	28.77	24.09	4.00	5.02	5.61	4.06	5.92	10.47	12.11	6.76	11.41	9.16	6.56	8.52
MnO*		3.66	0.48	1.52	0.49	0.01	0.04	0.01	0.03	0.03	0.13	0.19	0.02	0.01	0.09	0.03	0.33
MgO		1.46	5.75	1.97	5.53	8.19	7.78	8.58	9.04	19.14	14.11	15.44	17.28	16.29	0.14	0.18	0.08
CuO		11.56	10.96	9.22	9.52	13.83	12.71	15.12	13.61	10.44	8.67	12.40	9.30	11.51	24.23	23.22	23.08
Na ₂ O						7.42	7.83	5.94	6.61	2.19	3.51	1.47	3.14				
K ₂ O										0.19	0.16	0.10	0.27				
Total		100.55	100.43	99.62	99.18	100.31	100.25	99.98	98.78	97.54	97.56	96.78	97.83	97.70	97.76	97.37	97.22
12 oxygen and 8 cations																	
6 oxygen and 4 cations (Morimoto <i>et al.</i> , 1988)																	
Si		2.96	2.97	2.99	2.93	1.98	1.96	2.00	1.98	7.52	7.40	7.54	7.28	2.98	3.01	2.98	2.96
Ti		0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Al		1.93	2.02	1.94	2.02	0.44	0.46	0.38	0.43	0.88	1.37	0.59	1.39	0.49	2.72	2.41	2.54
Fe ³⁺		0.13	0.03	0.05	0.11	0.10	0.14	0.03	0.07	0.21	0.11	0.00	0.22	0.16	0.54	0.38	0.50
Fe ²⁺		1.57	1.39	1.87	1.46	0.01	0.00	0.14	0.05	0.48	1.14	1.48	0.57	1.23			
Mn ²⁺ *		0.25	0.03	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
Mg		0.17	0.66	0.24	0.64	0.43	0.41	0.46	0.48	3.96	2.99	3.36	3.58	3.47	0.02	0.00	0.01
Cu		0.98	0.90	0.79	0.80	0.52	0.48	0.58	0.52	1.55	1.32	1.94	1.38	1.76	2.01	2.03	1.95
Na						0.51	0.54	0.41	0.46	0.59	0.96	0.42	0.85	0.32			
K										0.03	0.03	0.02	0.05	0.01			
Mg#		0.10	0.32	0.11	0.31	0.97	0.99	0.77	0.91	0.89	0.72	0.69	0.86				
alm		0.55	0.47	0.63	0.52												
sps		0.08	0.01	0.03	0.01												
prp		0.06	0.22	0.08	0.21												
grs		0.32	0.30	0.26	0.26												
jd						0.41	0.42	0.38	0.40	0.38							
Na(B)																	
Na(A)										0.39	0.65	0.06	0.55				
K(A)										0.20	0.31	0.36	0.29				
Sum(A)										0.03	0.03	0.02	0.05				
Fe ³⁺ /(Fe ³⁺ + Al)										0.24	0.34	0.37	0.34				
														0.09	0.18	0.13	0.17

* Expressed as Fe₂O₃, Mn₂O₃ and Mn³⁺, respectively, for epidote analyses. Mg# = Mg/(Mg + Fe²⁺).

commented earlier, the use of different thermodynamic properties and solutions models might relax these tight orientation constraints but, as far as the overall model relations are maintained, formation of a series of reversals upon garnet growth within the assemblage Grt + Omp + Am + Ep + Rt + Ttn would seem to be unlikely. Note, however, that this conclusion would not necessarily apply to the most internal reverse layers in garnet if a different assemblage was present at the time of their formation.

CONCLUDING REMARKS

Proposed origin of oscillatory zoning

Our analysis supports that the zoning oscillations resulted from minor alternating retrograde and prograde events (i.e. P - T fluctuations), and that coupled dissolution-growth of garnet and amphibole was involved in the formation of the compositional discontinuities. However, inasmuch as available evidence is incomplete and not completely unequivocal, some aspects of the general interpretation above deserve further comment. The dominantly euhedral shape of the layers in garnet, for instance, could be taken as evidence for formation of both normal and reverse layers upon continuous garnet growth. Yet, the euhedral forms were contemporaneous (along layer) with limited dissolution of garnet, which suggests that euhedral shapes were just retained (as a likely consequence of scarcity and non-uniform availability of internally derived fluids), rather than being unequivocal evidence for continuous growth. In this regard we note as well that oscillatory zoning and compositional contrast between adjacent layers were certainly enhanced by re-equilibration (through volume diffusion) at the rims of the dissolving phase, a process that is largely independent of fluid availability and that would produce reverse layers in garnet and normal layers in amphibole. Finally, we stress that our preferred dissolution-growth model applies best to near-peak eclogitic conditions, where evidence for coupled formation of oscillatory features in garnet and amphibole is apparent. The more internal oscillations in amphibole, and perhaps some of the earlier oscillations in garnet, could have involved growth (rather than dissolution-growth) if they originated within a different lower grade assemblage. Indeed, the unknown assemblage history of the samples, plus probable disequilibrium distribution of Ca within garnet, preclude any precise reconstruction of the reaction path and P - T histories followed by these blocks during the time in which the oscillations originated. The extent and complexity of oscillatory zoning in amphibole from sample DG6521B would nonetheless suggest that P - T fluctuations attended a significant part of the pre- and postpeak trajectory of the eclogite blocks, as schematically depicted in Fig. 10.

Implications for subduction

One additional remarkable feature of the samples studied is that strikingly similar features are found in blocks that are currently located several hundred kilometres apart from each other (Fig. 1). This suggests that the P - T fluctuations inferred from oscillatory zoning of garnet and amphibole reflect some general tectonic process affecting the subducting slab. The nature of such process (or processes) is not directly constrained, but we note that the requirements would not fit within steady-state models of subduction where the plate contact is sharp and defined by a single major fault. This type of model may accommodate variations in subduction velocity, subduction angle and shear heating (e.g. Peacock, 1996) all of which should translate into prograde inflections of the subduction paths (e.g. Willner *et al.*, 2000) rather than into retrograde inflections. For retrograde events to occur, episodic movement in the direction opposite to subduction would be needed. One possible scenario is that the oscillations reflect slab rupture and episodic upward movement of slices of eclogitized crust, accompanying their detachment and accretion to the upper plate mantle and the formation of their enclosing serpentinite mélangé. Besides being supported by the common occurrence of high- P antigorite serpentinites in the Northern Serpentinite Melange of Cuba (Somin & Millán, 1981; Millán, 1994, 1996a), this scenario allows that episodic upward movements of subducting eclogitic slices resulted from the buoyancy forces acting on the nascent serpentinite mélangé, previous to final exhumation at a more evolved stage when larger volumes of serpentinite were involved in the process (*cf.* Hermann *et al.*, 2000).

Slab rupture, underplating and melange formation might be an intrinsic feature of subduction systems, analogous to the upward-downward circulation of subducted sediment (and serpentinite?) mélangé that is predicted in the subduction-channel model of Cloos & Shreve (1988a,b) for particular circumstances of convergent margins. Alternatively, however, the processes recorded in the oscillations of the blocks from Cuba could have been related to specific tectonic development of the Caribbean region. In this regard we note that the clustering around 110 ± 10 Ma (Iturralde-Vinent *et al.*, 1996) of available K/Ar radiometric ages obtained from blocks within the Northern Serpentinite Melange of Cuba (which is in good agreement with our $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{39}$ and Rb/Sr results), suggests that the major stage of melange formation and uplift of high pressure rocks took place in the late Early Cretaceous, which coincides in time with a postulated arrest of the subduction zone where the blocks likely originated (Kerr *et al.*, 1999). Further, a major reorganization of plates and subduction systems in the Caribbean region took place in those times (see Pindell & Barrett, 1990; Pindell, 1996; Meschede & Frisch, 1998; Mann, 1999) which has been related, for example, to Albian-Aptian

obduction of ophiolite in Hispaniola (Draper *et al.*, 1996).

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank I. Guerra, A. González and M. A. H. Laguna (University of Granada) for their patience and help during EPMA and SEM work. Constructive criticism and comments by M. Brown, G. Clarke, E. Ghent and G. Draper are acknowledged. This paper is part of the IGCP project 433 (Caribbean Plate Tectonics) and has received financial support from the Spanish DGES-MEC (Project PB96-1426) and the Cuban MINBAS.

REFERENCES

- Andó, J. & Harangi, Sz. Szakmány, By. & Dosztály, L., 1996. Petrología de la asociación ofiolítica de Holguín. In: *Ofiolitas y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.) p. 154–176. IGCP Project 364 Special Contribution, 1, IGCP, Miami, USA.
- Andó, J., Kozak, M. & Ríos, M., 1989. Caracterización general de la asociación ofiolítica de la zona Holguín-Moa y el papel de las ofiolitas en el desarrollo estructural de Cuba. *Minería Y Geología*, **7**, 35–44.
- Banno, S., Shibakusa, H., Enami, M., Wanf, C. I. & Ernst, W. G., 2000. Chemical fine structure of Franciscan jadeitic pyroxene from Ward Creek, Cazadero area, California. *American Mineralogist*, **85**, 1795–1798.
- Berman, R. G., 1990. Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *American Mineralogist*, **75**, 328–344.
- Berman, R. G., 1991. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, **29**, 833–855.
- Berman, R. G., Aranovich, L. & Ya., 1996. Optimized standard state and mixing properties of minerals. I. Model calibration of olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO-MgO-CaO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **126**, 1–24.
- Bradshaw, J. Y., 1978. Petrology and Mineralogy of interlayered Eclogite and High-Grade blueschist from the Franciscan Formation, California. *MSc Thesis, University Calgary, Alberta*.
- Carson, C. J., Powell, R. & Clarke, G. L., 1999. Calculated mineral equilibria for eclogites in CaO-Na₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: Application to the Pouébo Terrane, Pam Peninsula, New Caledonia. *Journal of Metamorphic Geology*, **17**, 9–24.
- Cawthorn, R. G. & Collerson, K. D., 1974. The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *American Mineralogist*, **59**, 1203–1208.
- Chakraborty, S. & Ganguly, J., 1992. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **111**, 74–86.
- Chernoff, C. B. & Carlson, W. D., 1997. Disequilibrium for Ca during growth of pelitic garnet. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 421–438.
- Cloos, M. & Shreve, R. L., 1988a. Subduction-channel model of prism accretion, melange formation, sediment subduction, and subduction erosion at convergent plate margins: 1. Background and description. *Pure and Applied Geophysics*, **128**, 455–500.
- Cloos, M. & Shreve, R. L., 1988b. Subduction-channel model of prism accretion, melange formation, sediment subduction, and subduction erosion at convergent plate margins: 2. Implications and Discussion. *Pure and Applied Geophysics*, **128**, 501–545.
- Cobiella-Reguera, J. L., 2000. Jurassic and Cretaceous Geological History of Cuba. *International Geology Review*, **42**, 594–616.
- Coleman, R. G., Lee, D. E., Beatty, L. B. & Brannock, W. W., 1965. Eclogites and eclogites: their differences and similarities. *Geological Society of America Bulletin*, **76**, 483–508.
- Dodson, H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **40**, 259–274.
- Draper, G. & Barros, J. A., 1994. Cuba. In: *Caribbean Geology: an Introduction* (eds Donovan, S. K. & Jackson, T. A.), p. 65–86. U.W.I. Publishers' Association, Kingston.
- Draper, G., Gutiérrez, G. & Lewis, J. F., 1996. Thrust emplacement of the Hispaniola peridotite belt: Orogenic expression of the mid-Cretaceous Caribbean arc polarity reversal? *Geology*, **24**, 1143–1146.
- Draper, G., Jackson, T. A. & Donovan, S. K., 1994. Geologic provinces of the Caribbean Region. In: *Caribbean Geology: an Introduction* (eds Donovan, S. K. & Jackson, T. A.) p. 3–12. U.W.I. Publishers' Association, Kingston.
- Duchêne, S. & Albarède, F., 1999. Simulated garnet-clinopyroxene geothermometry of eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **135**, 75–91.
- Dudley, P. P., 1969. Electron microprobe analyses of garnet in glaucophane schists and associated eclogites. *American Mineralogist*, **54**, 1139–1150.
- Ellis, D. J. & Green, D. H., 1979. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **71**, 13–22.
- El-Shazly, A. E.-D., Coleman, R. G. & Liou, J. G., 1990. Eclogites and blueschists from Northeastern Oman: Petrology and *P-T* evolution. *Journal of Petrology*, **31**, 629–666.
- Elvevold, S. & Gilotti, J. A., 2000. Pressure-temperature evolution of retrogressed kyanite eclogites, Weinschenk Island, North-East Greenland Caledonides. *Lithos*, **53**, 127–147.
- Enami, M., 1998. Pressure-temperature path of Sanbagawa prograde metamorphism deduced from grossular zoning of garnet. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 97–106.
- Ernst, W. G., 1976. *Petrologic Phase Equilibria*. W.H. Freeman, San Francisco.
- Ernst, W. G., 1977. Tectonics and prograde versus retrograde *P-T* trajectories of high-pressure metamorphic belts. *Rendiconti Della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, **33**, 191–220.
- Ernst, W. G., 1988. Tectonic history of subduction zones inferred from retrograde blueschists *P-T* paths. *Geology*, **16**, 1081–1084.
- Ernst, W. G., 1993. Metamorphism of Franciscan tectonostratigraphic assemblage, Pacheco Pass area, east-central Diablo Range, California Coast Ranges. *Geological Society of America Bulletin*, **105**, 618–636.
- Fonseca, E., Zelepugin, V. N. & Heredia, M., 1985. Structure of the ophiolite association of Cuba. *Geotectonics*, **19**, 321–329.
- Ghent, E. D., 1988. A review of chemical zoning in eclogite garnets. In: *Eclogite and Eclogite-Facies Rocks, Developments in Petrology*, **12**, (ed. Smith, D. C.) p. 207–236, Elsevier, Amsterdam.
- Ghent, E. D. & Stout, M. Z., 1994. Geobarometry of low-temperature eclogites: applications of isothermal pressure-activity calculations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **116**, 500–507.
- Giorgis, D., Cosca, M. & Li, S., 2000. Distribution and significance of extraneous argon in UHP eclogite (Sulu terrain, China): insight from in situ ⁴⁰Ar/³⁹Ar UV-laser ablation analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, **181**, 605–615.
- Harlow, G. E., 1994. Jadeitites, albitites and related rocks from the Motagua Fault Zone, Guatemala. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 49–68.

- Hermann, J., Müntener, O. & Scambelluri, M., 2000. The importance of serpentinite mylonites for subduction and exhumation of oceanic crust. *Tectonophysics*, **327**, 225–238.
- Holland, T. J. B. & Blundy, J., 1994. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **116**, 433–447.
- Holland, T. J. B. & Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 309–343.
- Holland, T. J. B. & Richardson, S. W., 1979. Amphibole zonation in metabasites as a guide to the evolution of metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **70**, 143–148.
- Iturralde-Vinent, M. A., 1996a. Introduction to Cuban Geology and Geophysics. In: *Ofolitas y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.), p. 3–35. IGCP Project 364 Special Contribution, 1, IGCP, Miami.
- Iturralde-Vinent, M. A., 1996b. Geología de las ofiolitas de Cuba. In: *Ofolitas y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.) p. 83–120. IGCP Project 364 Special Contribution, 1, IGCP, Miami.
- Iturralde-Vinent, M. A., Millán, G., Korkas, L., Nagy, E. & Pajón, J., 1996. Geological interpretation of the Cuban K-Ar data base. In: *Ofolitas y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.) p. 48–69. IGCP Project 364 Special Contribution, 1, IGCP, Miami.
- Kerr, A. C., Iturralde-Vinent, M., Saunders, A. D., Babbs, T. L. & Tarney, J., 1999. A new plate tectonic model of the Caribbean: Implications from a geochemical reconnaissance of Cuban Mesozoic volcanic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, **111**, 1581–1599.
- Khudoley, K. M. & Meyerhoff, A. A., 1971. Paleogeography and geological history of Greater Antilles. *Geological Society of America Memoir*, **129**, 1–199.
- Kretz, R., 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **68**, 277–279.
- Krogh Ravna, E., 2000a. The garnet-clinopyroxene Fe^{2+} -Mg geothermometer: an updated calibration. *Journal of Metamorphic Geology*, **18**, 211–219.
- Krogh Ravna, E., 2000b. Distribution of Fe^{2+} and Mg between coexisting garnet and hornblende in synthetic and natural systems: an empirical calibration of the garnet-hornblende Fe-Mg geothermometer. *Lithos*, **53**, 265–277.
- Krogh, E. J., 1982. Metamorphic evolution of Norwegian country-rock eclogites, as deduced from mineral inclusions and compositional zoning in garnets. *Lithos*, **15**, 305–321.
- Krogh, E. J., 1988. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer – a reinterpretation of existing experimental data. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**, 44–48.
- Krogh, E. J., Oh, C. W. & Liou, J. G., 1994. Polyphase and anticlockwise *P-T* evolution for Franciscan eclogites and blueschists from Jenner, California, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 121–134.
- Kubovics, I., Andó, J. & Szakmány, Gy., 1989. Comparative petrology and geochemistry of high pressure metamorphic rocks from eastern Cuba and western Alps. *Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged*, **30**, 35–54.
- Laird, J. & Albee, A. L., 1981. Pressure, temperature, and time indicators in mafic schists: their application to reconstructing the polymetamorphic history of Vermont. *American Journal of Science*, **281**, 127–175.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E. S. *et al.*, 1997. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist*, **82**, 1019–1037.
- Loomis, T. P., Ganguly, J. & Elphick, S. C., 1985. Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets. II. Multicomponent simulations and tracer diffusion in aluminosilicate garnets. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **90**, 45–51.
- Mann, P., 1999. Caribbean sedimentary basins: Classification and tectonic setting. In: *Caribbean Basins, Sedimentary Basins of the World*, 4. (ed. Mann, P.), p. 3–31. Elsevier, Amsterdam.
- Maresch, W. V. & Abraham, K., 1981. Petrography, mineralogy, and metamorphic evolution of an eclogite from the Island Margarita, Venezuela. *Journal of Petrology*, **22**, 337–362.
- Maruyama, S., Liou, J. G. & Sasakura, Y., 1985. Low-temperature recrystallization of Franciscan graywackes from Pacheco Pass, California. *Mineralogical Magazine*, **49**, 345–355.
- Meschede, M. & Frisch, W., 1998. A plate tectonic model for the Mesozoic and Early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics*, **296**, 269–291.
- Millán, G., 1994. Las metamorfitas del cinturón ofiolítico cubano y su significación. *Memorias del II Congreso Cubano de Geología y Minería*, Sociedad Cubana de Geología, Santiago de Cuba.
- Millán, G., 1996a. Metamorfitas de la Asociación Ofiolítica de Cuba. In: *Ofolitas y Arcos Volcánicos de Cuba* (ed. Iturralde-Vinent, M. A.), p. 131–146. IGCP Project 364 Special Contribution, 1, Miami.
- Millán, G., 1997a. Posición estratigráfica de las metamorfitas cubanas. In: *Estudios Sobre Geología de Cuba* (eds Furrázola Bermúdez, G. F. & Núñez Cambra, K. E.), p. 251–258. Centro Nacional de Información Geológica, La Habana.
- Miyashiro, A., 1961. Evolution of Metamorphic Belts. *Journal of Petrology*, **2**, 277–311.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A. K. *et al.*, 1988. Nomenclature of pyroxenes: Report of the Subcommittee on Pyroxenes of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist*, **73**, 1123–1133.
- Newton, R. C., 1986. Metamorphic temperatures and pressures of Group B and C eclogites. In: *Blueschists and Eclogites, Geological Society of America Memoir*, 164, (eds Evans, B. W. & Brown, E. H.), p. 17–30. Geological Society of America, Boulder.
- Okay, A. I., Harris, N. B. W. & Kelley, S. P., 1998. Exhumation of blueschists along the Tethyan suture in northwest Turkey. *Tectonophysics*, **285**, 275–299.
- Pardo, G., 1975. Geology of Cuba. In: *The Gulf of Mexico and the Caribbean, The Ocean basins and margins*, 3. (eds Nairn, A. E. M. & Stehli, F. G.), p. 553–615. Plenum Press, New York.
- Peacock, S. M., 1996. Thermal and petrologic structure of subduction zones. In: *Subduction Top to Bottom, American Geophysical Union Monograph*, 96, (eds Bebout, G. E., Scholl, D. W., Kirby, S. H. & Platt, J. P.), 119–133. American Geophysical Union, Washington DC.
- Pindell, J. L., 1996. Evolution of the Gulf of Mexico and the Caribbean. In: *Caribbean Geology: an Introduction* (S. K. Donovan & T. A. Jackson, eds), p. 13–39. U.W.I. Publishers' Association, Kingston.
- Pindell, J. L. & Barrett, S. F., 1990. Geologic evolution of the Caribbean region; A plate-tectonic perspective. In: *The Caribbean Region, The Geology of North America*, H, (eds Dengo, G. & Case, J. E.), p. 405–432. The Geological Society of America, Boulder.
- Powell, R., 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited. *Journal of Metamorphic Geology*, **3**, 231–243.
- Proenza, J., Gervilla, F., Melgarejo, J. C. & Bodinier, J. L., 1999. Al- and Cr-rich chromitites from the Mayarí-Baracoa ophiolitic belt (eastern Cuba): consequence of interaction between volatile-rich melts and peridotites in suprasubduction mantle. *Economic Geology*, **94**, 547–566.
- Rasband, W., 1997. *NIH Image*. National Institute of Health, Washington D. C.
- Schliedstedt, M., 1990. Occurrences and stability conditions of low-temperature eclogites. In: *Eclogite Facies Rocks* (ed. Carswell, D. A.), Blackie, Glasgow. 160–179.

- Schneider, J., 2000. Origines et chemins P , T , t d'éclogites de Cuba (Cara) exhumées en contexte de subduction. Unpublished DEA report. University of Montpellier II, France.
- Schumacher, R., Rötzler, K. & Maresch, W. V., 1999. Subtle oscillatory zoning in garnet from regional metamorphic phyllites and mica schists, western Erzgebirge, Germany. *Canadian Mineralogist*, **37**, 381–402.
- Schwandt, C. S., Cygan, R. T. & Henry, R. W., 1996. Ca self-diffusion in grossular garnet. *American Mineralogist*, **81**, 448–451.
- Sherlock, S. C. & Okay, A. I., 1999. Oscillatory zoned chrome lawsonite in the Tavşanlı Zone, northwest Turkey. *Mineralogical Magazine*, **63**, 687–692.
- Somin, M. L. & Millán, G., 1981. *Geology of the Metamorphic Complexes of Cuba (in Russian)*. Nauka, Moscow.
- Spear, F. S. & Daniel, C. G., 2001. Diffusion control of garnet growth, Harpswell Neck, Maine, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 179–195.
- Spear, F. S. & Menard, T., 1989. Program GIBBS: a generalized Gibbs method algorithm. *American Mineralogist*, **74**, 942–943.
- Stüwe, K., 1998. Heat sources of Cretaceous metamorphism in the Eastern Alps – a discussion. *Tectonophysics*, **287**, 251–269.
- Stüwe, K. & Powell, R., 1995. PT paths from modal proportions. Applications to the Koralm Complex, Eastern Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **119**, 83–93.
- Torres-Roldán, R. L., García-Casco, A. & García-Sánchez, P. A., 2000. CSpace: An integrated workplace for the graphical and algebraic analysis of phase assemblages on 32-bit Wintel platforms. *Computers and Geosciences*, **26**, 779–793.
- Willner, A. P., Hervé, F. & Massone, H. J., 2000. Mineral chemistry and pressure-temperature evolution of two contrasting high-pressure–low-temperature belts in the Chonos Archipelago, Southern Chile. *Journal of Petrology*, **41**, 309–330.
- Yang, P. & Rivers, T., 2001. Chromium and manganese zoning in pelitic garnet and kyanite: Spiral, overprint, and oscillatory (?) zoning patterns and the role of growth rate. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 455–474.
- Yardley, B. W. D., Rochelle, C. A., Barnicoat, A. C. & Lloyd, G. E., 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indication of fluid infiltration metasomatism. *Mineralogical Magazine*, **55**, 357–365.

Received 5 July 2001; revision accepted 14 January 2002.

APPENDIX: ANALYTICAL PROCEDURES AND METHODS

Whole-rock compositions were determined by XRF using a Philips PV1404 spectrometer at the University of Granada, except for sample LV36A which was analyzed at the University of Montpellier (Schneider, 2000). Mineral compositions were obtained at the University of Granada using a CAMECA SX-50 operated at 20 kV and 20–30 nA and synthetic SiO_2 , Al_2O_3 , MnTiO_3 , Fe_2O_3 , MgO , diopside, albite and sanidine as calibration standards, and a ZEISS DSM 950 scanning microscope equipped with a LINK ISIS series 300 Analytical Pentafet system typically operated at 20 kV and 1–2 nA beam current, counting times of 50–100 s, and the same silicates and oxides as calibration standards. Elemental X-ray (XR) maps of the minerals were obtained with the CAMECA SX-50 operated at 20 kV and 150 nA. The XR intensities were measured at step sizes and counting times ranging 2–5 μm and 40–150 ms, respectively. The images were processed (contrast-enhanced) using NIH image software (Rasband, 1997). Fe^{3+} in garnet, omphacite, amphibole, and epidote was calculated after normalization to 12 oxygen and 8 cations, 6 oxygen and 4 cations (Morimoto *et al.*, 1988), 23 oxygen (Leake *et al.*, 1997), and 12.5 oxygen ($\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{3+}$), respectively. Compositional phase diagrams were generated using CSpace software (Torres-Roldán *et al.*, 2000).

APPENDIX: ESTIMATION OF P – T

THERMOCALC software (Holland & Powell, 1998) was routinely used to calculate P – T conditions using the composition of adjacent grains. For the peak eclogitic conditions we selected combinations of garnet (rims with the highest Mg#), omphacite (areas with the highest Na)

and amphibole (barroisite mantles). Because of the lack of matrix quartz and albite (for the eclogitic stage), the pressures calculated by means of the reaction albite = jadeite + quartz likely constitute minimum estimates (Newton, 1986; Ghent & Stout, 1994). Similarly, the pressures calculated after the reaction pargasite + quartz = tremolite + tschermakite + albite for the retrograde overprints constitute maximum estimates. Temperatures for the retrograde stages were also estimated using the amphibole-plagioclase thermometer of Holland & Blundy (1994; reaction tremolite + albite = edenite + quartz). These results are imprecise because plagioclase is nearly pure albite, and must be considered maximum estimates because of the lack of quartz.

THERMOCALC gives lower garnet–omphacite temperatures (i.e. 350–400 °C for the peak eclogite conditions, similar to TWQ results, Berman, 1991; using the thermodynamic properties of Berman & Aranovich, 1996) than the calibrations of Ellis & Green (1979); Powell (1985), Krogh (1988), and Krogh Ravna, 2000a). For a given pair of compositions, the temperatures calculated using the different calibrations differ up to 100–200 °C. For this reason, we primarily used the most recent calibration by Krogh Ravna, 2000a) that yields intermediate results (some tens of °C lower than the calibrations of Ellis & Green, 1979; Krogh, 1988; and Powell, 1985; and some tens of °C higher than Thermocalc and TWQ). The results obtained after this calibration (Fig. 10) are based on the method of Cawthorn & Collerson (1974) for the estimation Fe^{3+} in omphacite because: (a) the resulting scatter of peak- T estimates for a single sample is lower than when the procedure of Morimoto *et al.*, 1988) is used, and (b) the results are in better agreement with temperature estimates after the garnet–amphibole thermometer of Krogh Ravna, 2000b). In general, this procedure yields garnet–omphacite temperatures some tens of °C higher than when the omphacite is normalized to 6 oxygen and 4 cations.

résumé

Une bonne compréhension du comportement des radiochronomètres est essentielle pour mener des études de thermochronologie visant à contraindre des processus géodynamiques. Cependant, le comportement des radiochronomètres est complexe car dicté par un grand nombre de facteurs intrinsèques et extrinsèques au système étudié.

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à déterminer quels étaient les facteurs critiques lors des processus de rééquilibrage isotopique survenant durant un événement métamorphique de haut grade. Ainsi, nous avons étudié le comportement des systèmes isotopiques Rb/Sr, Ar/Ar et Sm/Nd lors de l'éclogitisation partielle (contrôlée par la déformation et la circulation de fluides) au Calédonien de roches granulitiques grenvilliennes dans l'Arc de Bergen en Norvège.

Nous montrons, grâce à une étude géochronologique fine associée à différentes observations (pétrologiques, géochimiques in situ et sur fractions minérales, diffraction X et isotopes de l'oxygène) permettant de contraindre avec précision le flux des éléments d'un site textural vers un autre au cours des réactions d'éclogitisation, que le facteur principal garantissant un rééquilibrage isotopique complet pour les systèmes Rb/Sr et Sm/Nd lors d'un événement métamorphique de haut grade est la redistribution homogène des éléments à l'échelle de l'échantillon. Cependant, la circulation de fluides et la déformation qui peuvent être associées aux processus de recristallisation ne sont pas nécessairement suffisant pour garantir une telle réhomogénéisation. La mise en solution des éléments d'un système ou la fusion partielle apparaissent comme deux mécanismes de réhomogénéisation bien plus efficaces.

Pour le système Ar/Ar, le facteur critique est l'évacuation totale de l'argon radiogénique précédemment accumulé dans le système. Cette évacuation est favorisée, mais non garantie, par la circulation de fluides en raison de la plus forte solubilité de l'argon dans les fluides. Cependant un grand nombre de facteurs vont contrôler ce processus : quantité d'argon radiogénique initialement présente (fonction de la composition chimique de la roche et de son âge), composition chimique du fluide, et circulation en système ouvert ou fermé.

Mots clés : géochronologie Rb/Sr, Ar/Ar, Sm/Nd, polymétamorphisme, déséquilibre isotopique, microdomaine, élément trace, LA-ICP-MS, eclogite, Norvège.